

CURABLE COMPOSITION AND COMPATIBILIZER

Publication number: JP2003096195
Publication date: 2003-04-03
Inventor: FUJITA SUNAO; SHIMIZU YASUO; HASEGAWA NOBUHIRO; NAKAGAWA YOSHIKI
Applicant: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND
Classification:
- international: C08L57/00; C08F8/00; C08G81/02; C08L71/02; C08L57/00; C08F8/00; C08G81/00; C08L71/00; (IPC1-7): C08G81/02; C08F8/00; C08L57/00; C08L71/02
- european:
Application number: JP20010290967 20010925
Priority number(s): JP20010290967 20010925

Report a data error here

Abstract of JP2003096195

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curable composition which gives a cured product having a high gel content, excellent in weather resistance and exhibiting excellent storage stability without detriment to high elongability derived from a polyether polymer. **SOLUTION:** The curable composition comprises a polyether polymer bearing at least one crosslinkable functional group and a vinyl polymer compatible with the polyether polymer and bearing at least one crosslinkable functional group at its polymer end. Specifically, the curable composition comprises the following two components: a polyether polymer (I) bearing at least one crosslinkable functional group and a vinyl polymer (II) compatible with the polyether polymer, having a ratio (Mw/Mn) of a weight-average molecular weight (Mw) to number-average molecular weight (Mn), as measured by the gel permeation chromatography, of less than 1.8 and bearing at least one crosslinkable functional group at its polymer end.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-96195

(P2003-96195A)

(43) 公開日 平成15年4月3日(2003.4.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 8 G 81/02		C 0 8 G 81/02	4 J 0 0 2
C 0 8 F 8/00		C 0 8 F 8/00	4 J 0 3 1
C 0 8 L 57/00		C 0 8 L 57/00	4 J 1 0 0
71/02		71/02	

審査請求 未請求 請求項の数32 O L (全 40 頁)

(21) 出願番号	特願2001-290967(P2001-290967)	(71) 出願人	000000941 鎢淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22) 出願日	平成13年9月25日(2001.9.25)	(72) 発明者	藤田 直 大阪府摂津市島飼西5-1-1 鎢淵化学 工業株式会社機能性材料R D研究センター 機能性材料研究所
		(72) 発明者	清水 康雄 大阪府摂津市島飼西5-1-1 鎢淵化学 工業株式会社機能性材料R D研究センター 機能性材料研究所

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物及び相溶化剤

(57) 【要約】

【課題】その硬化物がポリエーテル系重合体に由来する高伸び性などを損なうことなく、ゲル分が高く、耐候性に優れ、かつ貯蔵安定性のよい硬化性組成物を提供する。

【解決手段】架橋性官能基を少なくとも1個有するポリエーテル系重合体、及び、前記ポリエーテル系重合体と相溶し、かつ、架橋性官能基を重合体末端に少なくとも1個有するビニル系重合体、を含有する硬化性組成物に関する。具体的には、以下の二成分：架橋性官能基を少なくとも1個有するポリエーテル系重合体(I)、及び、前記ポリエーテル系重合体と相溶し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が1.8未満であり、かつ、架橋性官能基を重合体末端に少なくとも1個有するビニル系重合体(II)、を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】以下の二成分：架橋性官能基を少なくとも1個有するポリエーテル系重合体（I）、及び、前記ポリエーテル系重合体と相溶し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）の比（Mw/Mn）が1.8未満であり、かつ、架橋性官能基を重合体末端に少なくとも1個有するビニル系重合体（II）、を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項2】以下の二成分：架橋性官能基を少なくとも1個有するポリエーテル系重合体（I）、及び、前記ポリエーテル系重合体と相溶し、リビングラジカル重合法で製造され、かつ、架橋性官能基を重合体末端に少なくとも1個有するビニル系重合体（II）、を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項3】以下の三成分：架橋性官能基を少なくとも1個有するポリエーテル系重合体（I）、前記ポリエーテル系重合体と相溶せず、かつ、架橋性官能基を少なくとも1個有するビニル系重合体（II）、及び、前記ポリエーテル系重合体と前記ビニル系重合体の混合物に対して添加することで両者を相溶させるための相溶化剤であって、複数のビニル系モノマーを共重合してなる相溶化剤（III）、を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項4】以下の三成分：架橋性官能基を少なくとも1個有するポリエーテル系重合体（I）、前記ポリエーテル系重合体と相溶せず、かつ、架橋性官能基を少なくとも1個有するビニル系重合体（II）、並びに、前記ポリエーテル系重合体と前記ビニル系重合体の混合物に対して添加することで両者を相溶させるための相溶化剤であって、重合体でない有機化合物、ビニル系以外のモノマーを重合して得られる重合体、及び、単一のビニル系モノマーを重合して得られる重合体、からなる群より選択される少なくとも1つの相溶化剤（IV）、を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項5】ポリエーテル系重合体（I）の主鎖が、本質的にポリオキシアルキレンであることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項6】ポリエーテル系重合体（I）の主鎖が、本質的にポリプロピレンオキsidであることを特徴とする請求項5に記載の硬化性組成物。

【請求項7】ポリエーテル系重合体（I）の架橋性官能基が架橋性シリル基であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項8】ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したビニル系重合体（II）の数平均分子量が3000以上であることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項9】ビニル系重合体（II）の主鎖が、（メタ）アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマ

ー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群より選ばれた少なくとも1つのモノマーを主として重合して製造されることを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項10】ビニル系重合体（II）が、炭素数5～30のアルキル基、炭素数6～30のアリール基および炭素数7～30のアラルキル基からなる群より選ばれた基をエステル部分に有する（メタ）アクリル酸エステル単位を含んでなるものであることを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項11】ビニル系重合体（II）が（メタ）アクリル系重合体であることを特徴とする請求項9に記載の硬化性組成物。

【請求項12】ビニル系重合体（II）の架橋性官能基が架橋性シリル基であることを特徴とする請求項1～11のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項13】ビニル系重合体（II）の架橋性官能基がアルケニル基であることを特徴とする請求項1～12のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項14】ビニル系重合体（II）の架橋性官能基が水酸基であることを特徴とする請求項1～13のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項15】ビニル系重合体（II）の架橋性官能基がアミノ基であることを特徴とする請求項1～14のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項16】ビニル系重合体（II）の架橋性官能基が、重合性の炭素-炭素二重結合を有する基であることを特徴とする請求項1～15のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項17】ビニル系重合体（II）の架橋性官能基がエポキシ基であることを特徴とする請求項1～16のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項18】ビニル系重合体（II）の主鎖の製造法がリビングラジカル重合法であることを特徴とする請求項1～17のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項19】リビングラジカル重合法が原子移動ラジカル重合法であることを特徴とする請求項18記載の硬化性組成物。

【請求項20】相溶化剤（IV）が分子量3000以下のポリオキシアルキレンであることを特徴とする請求項4～9及び11～19のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項21】相溶化剤（IV）が分子量3000以下のポリプロピレンオキサidであることを特徴とする請求項20に記載の硬化性組成物。

【請求項22】充填剤を含まずに硬化させて得られる100μm厚以下の硬化物がサンシャインウエザーメーター試験で20時間以上の耐候性を示すことを特徴とする請求項4～9及び11～21のいずれか一項に硬化性組

成物。

【請求項23】アクリル系可塑剤を更に含有することを特徴とする請求項1～22のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項24】お互いに相溶しない以下の二成分：架橋性官能基を少なくとも1個有するポリエーテル系重合体(1)、及び、前記ポリエーテル系重合体と相溶せず、かつ、架橋性官能基を少なくとも1個有するビニル系重合体(11)、の混合物に対して添加することで両者を相溶させるための相溶化剤であって、複数のビニル系モノマーを共重合して得られるものであることを特徴とする相溶化剤。

【請求項25】ビニル系重合体(11)を重合する際に使用されるモノマーのうちの少なくとも1種のビニル系モノマーと、その他のビニル系モノマーを共重合して得られるものである請求項24記載の相溶化剤。

【請求項26】その他のビニル系モノマーが、ポリエーテル構造を有するビニル系モノマーであることを特徴とする請求項25記載の相溶化剤。

【請求項27】ビニル系重合体(11)を重合する際に使用されるモノマーのうちの少なくとも1種のビニル系モノマーと、ポリエーテル構造を有するビニル系モノマーとのモル比が、1：20～20：1の範囲であることを特徴とする請求項26記載の相溶化剤。

【請求項28】ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した数平均分子量が500～50000であることを特徴とする請求項24～27のいずれか一項に記載の相溶化剤。

【請求項29】ポリエーテル構造が本質的にポリプロピレンオキシドであることを特徴とする請求項26～28のいずれか一項に記載の相溶化剤。

【請求項30】ビニル系モノマーが(メタ)アクリル系モノマーであることを特徴とする請求項24～29のいずれか一項に記載の相溶化剤。

【請求項31】製造法がリビングラジカル重合法であることを特徴とする請求項24～30のいずれか一項に記載の相溶化剤。

【請求項32】リビングラジカル重合法が原子移動ラジカル重合法であることを特徴とする請求項31記載の相溶化剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、架橋性官能基を有するビニル系重合体及び架橋性官能基を有するポリエーテル系重合体を含有する硬化性組成物、並びに、上記重合体を相溶させるための相溶化剤に関する。

【0002】

【従来の技術】イオン重合や縮重合で得られる重合体の一方で、ラジカル重合で得られるビニル系の重合体で官能基、特に末端に官能基を有するものは、まだほとんど

実用化されていない。ビニル系重合体の中でも、(メタ)アクリル系重合体は、高い耐候性、透明性等、ポリエーテル系重合体、炭化水素系重合体、あるいはポリエステル系重合体では得られない特性を有しており、アルケニル基や架橋性シリル基を側鎖に有するものは高耐候性の塗料等に利用されている。その一方で、アクリル系重合体の重合制御は、その副反応のために容易でなく、末端への官能基の導入などは非常に困難である。

【0003】アルケニル基を分子鎖末端に有するビニル系重合体を簡便な方法で得ることができれば、側鎖に架橋性基を有するものに比較して硬化物物性の優れた硬化物を得ることができる。従って、これまで多くの研究者によって、その製造法が検討されてきたが、それらを工業的に製造することは容易ではない。例えば特開平1-247403号公報、特開平5-255415号公報には連鎖移動剤としてアルケニル基含有ジスルフィドを用いる、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体の合成法が開示されている。

【0004】特開平5-262808号公報には、ヒドロキシル基を有するジスルフィドを用いて、両末端にヒドロキシル基を有するビニル系重合体を合成し、さらにヒドロキシル基の反応性を利用して、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体の合成法が開示されている。

【0005】特開平5-211922号公報には、ヒドロキシル基を有するポリスルフィドを用いて、両末端にヒドロキシル基を有するビニル系重合体を合成し、さらにヒドロキシル基の反応性を利用して、末端にシリル基を有する(メタ)アクリル系重合体の合成法が開示されている。

【0006】これらの方法では、両末端に確実に官能基を導入することは困難であり、満足な特性を有する硬化物を得ることはできない。両末端に確実に官能基を導入するためには、連鎖移動剤を大量に使用しなければならず、製造工程上問題である。また、これらの方法では通常のラジカル重合が用いられているため、得られる重合体の分子量、分子量分布(数平均分子量と数平均分子量の比)のコントロールは困難である。

【0007】このような従来の技術に対し、発明者らは、これまでに様々な架橋性官能基を末端に有するビニル系重合体、その製造法、硬化性組成物、及び用途に関して数々の発明を行ってきた(特開平11-080249、特開平11-080250、特開平11-005815、特開平11-116617、特開平11-116606、特開平11-080571、特開平11-080570、特開平11-130931、特開平11-100433、特開平11-116763、特開平9-272714号、特開平9-272715号等を参照)。

【0008】例えば、ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成すること

により架橋し得るケイ素含有基（以下、「架橋性シリル基」とも言う）を有するビニル系重合体、あるいはその組成物から得られる硬化物は、耐熱性あるいは耐候性に優れ、建築用弾性シーリング材シーラントや複層ガラス用シーリング材等のシーリング材、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、粘着剤、接着剤、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、コーティング材、発泡体、電気電子用ボッティング剤、フィルム、ガasket、注型材料、各種成形材料、および、網入りガラスや合わせガラス端面（切断部）の防錆・防水用封止材等の様々な用途に用いられる。

【0009】一方、架橋性シリル基を少なくとも1個有するポリエーテル系重合体は、例えば、特公昭45-36319号、同46-12154号、同46-30741号、同49-32673号、特開昭50-15659号、同51-73561号、同54-6096号、同55-13767号、同55-13768号、同55-82123号、同55-123620号、同55-125121号、同55-131021号、同55-131022号、同55-135135号、同55-137129号、特開平3-72527号、同3-97825号の各公報などに開示されている。硬化させると高伸びの硬化物が得られることから、主に建築用の弾性シーリング材等に使用されている。

【0010】しかし、これらポリエーテル、特にポリブロピレンオキシドを主鎖とするポリエーテルは、老化防止剤を使用しないと3級炭素に結合した水素原子が酸化されやすく、耐候性が悪くなるという問題がある。この問題を解決するために、既に本発明者らは、特公平2-42367号、同2-44845号において、架橋性シリル基を少なくとも1個有するポリエーテル系重合体に、架橋性シリル基を少なくとも1個有するアクリル系重合体をブレンドすることによって耐候性が改善された硬化性組成物を提案した。また、特公平4-69667

には、連鎖移動剤を用いて製造された分子両末端にアルコキシシリル基を有するアクリルポリマーと、分子両末端にアルコキシシリル基を有するポリエーテルポリマーとのブレンドによるシーリング材組成物が開示されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】架橋性官能基を少なくとも1個有するポリエーテル系重合体とブレンドする架橋性官能基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、通常、架橋性官能基を有するラジカル重合開始剤、あるいは連鎖移動剤を用いて製造される。このため両末端に架橋性官能基を高い比率で導入することは難しく、硬化物のゲル分は低くなってしまいう問題があった。一方で、十分な硬化物のゲル分を得るためには架橋性官能基を有するモノマーの併用が必要になるが、この場合、ポリエ

ーテル系重合体が本来有している高伸び特性が損なわれてしまうという問題があった。この場合は特に破断時の伸びが低くなるために該組成物の用途は大幅に限定される。従ってシーリング材としての使用では、耐候性の向上のためには、モジュラス上昇、伸びの低下、残留タックの悪化、ゲル分の低下など何らかの物性を犠牲にせざるを得なかった。また、ここで用いられる（メタ）アクリル系重合体はフリーラジカル重合によって合成されているため、分子量分布が広く高粘度であり、ポリエーテル系重合体との混合物もまた高粘度になってしまうという問題もあった。

【0012】この問題に対し、特開平11-116763において、低粘度でかつ高い比率で架橋性官能基が重合体末端に導入されたビニル系重合体を用いることによって、架橋性官能基を有するポリエーテル系重合体の本来の高伸びを損なうことなく、ゲル分の高い、耐候性に優れた硬化性組成物が得られることが提案されている。しかしながらこの場合、ビニル系重合体やポリエーテル系重合体の分子量や分子量分布、およびこれら二種の重合体のブレンド比などによっては、二種の重合体の相溶性が十分でない場合があった。この場合、ブレンドした硬化性組成物を長期保存しておくことと組成物が分離したりするため、貯蔵安定性が悪くなることがある。また相溶性が十分でない組成物から得られる硬化物は、均一性が劣るために良好な機械物性が実現されない場合があった。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明においては、架橋性官能基を有するビニル系重合体と架橋性官能基を有するポリエーテル系重合体を含有する硬化性組成物であって、その硬化物がポリエーテル系重合体由来する高伸び性などを損なうことなく、ゲル分が高く、耐候性に優れ、かつ貯蔵安定性のよい硬化性組成物を提供することを課題とする。すなわち、本発明は、以下の二成分：架橋性官能基を少なくとも1個有するポリエーテル系重合体（I）、及び、前記ポリエーテル系重合体と相溶し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）の比（Mw/Mn）が1.8未満であり、かつ、架橋性官能基を重合体末端に少なくとも1個有するビニル系重合体（II）、を含有する硬化性組成物である。

【0014】また、本発明は、以下の二成分：架橋性官能基を少なくとも1個有するポリエーテル系重合体（I）、及び、前記ポリエーテル系重合体と相溶し、リビングラジカル重合法で製造され、かつ、架橋性官能基を重合体末端に少なくとも1個有するビニル系重合体（II）、を含有する硬化性組成物でもある。さらに、本発明は、以下の三成分：架橋性官能基を少なくとも1個有するポリエーテル系重合体（I）、前記ポリエーテル系重合体と相溶せず、かつ、架橋性官能基を少なくと

も1個有するビニル系重合体(11)、及び、前記ポリエーテル系重合体と前記ビニル系重合体の混合物に対して添加することで両者を相溶させるための相溶化剤であって、複数のビニル系モノマーを共重合してなる相溶化剤(111)、を含有する硬化性組成物でもある。

【0015】さらにまた、本発明は、以下の三成分：架橋性官能基を少なくとも1個有するポリエーテル系重合体(1)、前記ポリエーテル系重合体と相溶せず、かつ、架橋性官能基を少なくとも1個有するビニル系重合体(11)、並びに、前記ポリエーテル系重合体と前記ビニル系重合体の混合物に対して添加することで両者を相溶させるための相溶化剤であって、重合体でない有機化合物、ビニル系以外のモノマーを重合して得られる重合体、及び、単一のビニル系モノマーを重合して得られる重合体、からなる群より選択される少なくとも1つの相溶化剤(111)、を含有する硬化性組成物でもある。

【0016】そしてまた、本発明は、お互いに相溶しない以下の二成分：架橋性官能基を少なくとも1個有するポリエーテル系重合体(1)、及び、前記ポリエーテル系重合体と相溶せず、かつ、架橋性官能基を少なくとも1個有するビニル系重合体(11)、の混合物に対して添加することで両者を相溶させるための相溶化剤であって、複数のビニル系モノマーを共重合して得られるものである相溶化剤でもある。以下に本発明を詳述する。

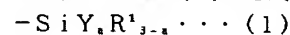
【0017】

【発明の実施の形態】<<ポリエーテル系重合体(1)について>>本発明における(1)成分である架橋性官能基を少なくとも1個有するポリエーテル系重合体は、主鎖中にウレタン結合ないしはウレア結合を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。ポリエーテル系重合体の主鎖は特に限定されず、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリブチレンオキシド、ポリフェニレンオキシドなどが挙げられる。このうち、本質的にポリオキシアルキレンであることが好ましく、本質的にポリプロピレンオキシドであることがより好ましく、これは、プロピレンオキシド以外に、エチレンオキシド、ブチレンオキシド、フェニレンオキシドなどを含んでもよい。ここで「主鎖が本質的にポリプロピレンオキシドである」とは、プロピレンオキシド単位が、主鎖を構成する繰り返し単位のうち50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは90%以上を占めることをいう。より低粘度であれば取扱い性が良好になるので、ポリプロピレンオキシド系重合体の分子量分布(Mw/Mn)が1.5以下のものがより好ましい。

【0018】(1)成分中の架橋性官能基としては特に限定されず、好ましいものとして、架橋性シリル基、アルケニル基、水酸基、アミノ基、重合性の炭素-炭素二重結合を有する基、エポキシ基が挙げられる。特に、架橋性シリル基が好ましい。これらの定義については後述するものと同様である。(1)成分中の架橋性官能基

は、(11)成分中の架橋性官能基と同じ種類のものであってもよいし、異なる種類のものであってもよいが、硬化性の面から、同種類の方が好ましい。両者が同種類である場合であっても、同じ構造のものでよいし、異なる構造のものでよい。また、ポリエーテル系重合体(1)が有する架橋性官能基の個数は、平均して少なくとも1個であるが、組成物の硬化性の観点から、1個より多く有することが好ましく、より好ましくは平均して1.1~4.0個、さらに好ましくは平均して1.5~2.5個である。また、架橋性官能基は、ポリエーテル系重合体の末端にあることが、硬化物のゴム弾性の観点から好ましい。より好ましくは重合体の両末端に官能基があることである。

【0019】(1)成分のポリエーテル系重合体の製造方法としては特に限定されず、従来公知のものであってよい。本発明における(1)成分である架橋性官能基を少なくとも1個有するポリエーテル系重合体が、主鎖中にウレタン結合ないしはウレア結合を含んでいる場合には、ポリエーテル系重合体として、分子中にウレタン結合またはウレア結合のいずれかを1個以上含み、架橋性官能基を少なくとも1個以上有する有機重合体であればいずれの製造法によって得られるものであっても良い。架橋性官能基は特に限定されず、上述のような各種官能基が挙げられるが、中でも式(1)



(ただし、式中R¹は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基またはR'₃SiO- (R'は炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、3個のR'は同一であってもよく異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R¹が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0、1、2、または3を示す。)で示されるケイ素含有基であるのが好ましい。さらにポリエーテル系重合体の工業的に容易な製造方法として、末端に水酸基を有するオキシアルキレン重合体(D)の末端水酸基に、過剰のポリイソシアネート化合物(E)を反応させて、ポリウレタン系主鎖(F)の末端にイソシアネート基を有する重合体とした後、または同時に、該イソシアネート基に式(2)



(ただし、式中R¹、Y、aは前記に同じ。R²は炭素数1~20の置換もしくは非置換の2価の有機基、Wは水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれた活性水素含有基である。)で表されるケイ素化合物(G)のW基を反応させる方法により製造されるものや、末端に水酸基を有するオキシアルキレン重合体(D)に式(3)

$O=C=N-R^1-SiY_aR^1_{3-a}$ (3)
(ただし、式中 R^1 、 R^2 、 Y 、 a は前記に同じ。)で示される加水分解性ケイ素基含有イソシアネート化合物(H)を反応させることにより製造されるものなどを用いることが出来る。

【0020】オキシアルキレン重合体(D)としては、いかなる製造方法において製造されたものでも使用することが出来るが、全分子平均で分子末端当り少なくとも0.7個の水酸基を末端に有するものが好ましい。具体的には、従来のアルカリ金属触媒を使用して製造したオキシアルキレン重合体や、複合金属シアン化物錯体

(C)やセシウム存在下、少なくとも2つの水酸基を有するポリヒドロキシ化合物などの開始剤に、アルキレンオキシドを反応させて製造されるオキシアルキレン重合体などが挙げられる。その中でも、複合金属シアン化物錯体(C)を使用することが、従来のアルカリ金属触媒を使用して製造したオキシアルキレン重合体に比べ、より低不飽和度で、より高分子量で、 M_w/M_n が狭く、より低粘度でかつ、高耐酸性、高耐候性のオキシアルキレン重合体(D)を得ることが可能であるため好ましい。

【0021】複合金属シアン化物錯体(C)としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましく、そのエーテルおよび/またはアルコール錯体が好ましい。その組成は本質的に特公昭46-27250号公報に記載されているものが使用できる。エーテルとしてはテトラヒドロフラン、グライム、ジグライム等グライム類が好ましく、中でもテトラヒドロフラン、およびグライムが、より M_w/M_n が狭く、低不飽和度のオキシアルキレン重合体(D)が得られることから好ましい。アルコールとしては特開平4-145123号公報に記載されているトープタノールが、低不飽和度のオキシアルキレン重合体(D)が得られることから好ましい。

【0022】オキシアルキレン重合体(D)の水酸基数は、ポリイソシアネート化合物(E)との反応により高分子量化させる為に、および加水分解性ケイ素基含有イソシアネート化合物(H)との反応によるシリル基の導入率を高めるために、全分子平均で1分子当り少なくとも1.6以上が好ましく、特に1.8~4が好ましい。その中でもポリイソシアネート化合物(E)との反応時にゲル化を起こさない為に、1.8~3が好ましい。また、水酸基数が2以上のオキシアルキレン重合体(D)は、2官能の開始剤の一部もしくは全てを3官能以上の開始剤に代えて用いることにより製造することが可能であり、得られた2官能以上のオキシアルキレン重合体と2官能以下のオキシアルキレン重合体を混合することにより、全分子平均で1分子当り1.8~3個の水酸基を有するオキシアルキレン重合体(D)を得ることも可能である。

【0023】具体的にはポリオキシエチレン化合物、ポリオキシプロピレン化合物、ポリオキシブチレン化合物、ポリオキシヘキシレン化合物、ポリオキシテトラメチレン化合物および/またはこれらの共重合体が挙げられる。

【0024】特に好ましいオキシアルキレン重合体(D)はポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシプロピレントetraオール、およびこれら重合体とエチレンオキシドとの共重合体、さらに、その混合物である。

【0025】ポリイソシアネート化合物(E)や加水分解性ケイ素基含有イソシアネート化合物(H)との反応を容易とする為には、末端の水酸基が1級となるようにエチレンオキシドを共重合したオキシアルキレン重合体が好ましい。

【0026】オキシアルキレン重合体(D)の数平均分子量としては1000以上のものを用いることが可能であるが、400未満ではポリウレタン系主鎖(F)中に導入されるウレタン結合の数が多くなり、粘度が比較的高くなるため、400以上のものが好ましい。

【0027】本発明においてポリウレタン系主鎖(F)を得るために用いられるポリイソシアネート化合物(E)としては、いずれのポリイソシアネート化合物も使用することができる。

【0028】ポリイソシアネート化合物(E)に含まれるイソシアネート基の数は、1分子当たり平均して2~5が好ましく、入手の容易さから2~3がより好ましい。さらに、オキシアルキレン重合体(D)との反応の際にゲル化を起こさないことから、2が最も好ましい。

【0029】具体的な例としては、トリレンジイソシアネート(TDI)、メチレンジイソシアネート(MDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、テトラメチレンジイソシアネート(TMDI)などが挙げられる。さらに、これらのウレタン誘導体、イソシアヌレート誘導体、シアヌレート誘導体、カルボジイミド誘導体を用いることも出来る。

【0030】式(1)で示されるケイ素含有基をポリエーテル系重合体の分子中に導入するために用いられる、式(2)で表されるケイ素化合物(G)の具体例としては、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、1,3-ジアミノイソプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基置換アルコキシシラン、γ-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカ

プトプロビルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0031】また、式(1)で示されるケイ素含有基をポリエーテル系重合体の分子中に導入するために用いられる式(3)で表されるケイ素基含有イソシアネート化合物(H)の具体例としては、γ-トリメトキシシリルプロピルイソシアネート、γ-トリエトキシシリルプロピルイソシアネート、γ-メチルジメトキシシリルプロピルイソシアネート、γ-メチルジエトキシシリルプロピルイソシアネート等が挙げられる。

【0032】オキシアルキレン重合体(D)の水酸基とイソシアネート基、およびケイ素化合物のW基とイソシアネート基の反応には触媒を用いることが出来るが、得られるポリエーテル系重合体の貯蔵安定性が悪くなる場合には、触媒の非存在下で行うことが好ましい。触媒を用いる場合には、水酸基とイソシアネート基の反応を触媒するものであれば公知の触媒を用いばよい。

【0033】本発明における、(I)成分である架橋性官能基を少なくとも一個有するポリエーテル系重合体のうち、主鎖中にウレタン結合ないしはウレア結合を含んでいるポリエーテル系重合体としては、数平均分子量7500以上のものが好ましい。特に数平均分子量7500~25000の有機重合体を使用することがより好ましい。ポリエーテル系重合体の数平均分子量が7500より低い場合は硬化物が硬く、かつ伸びが低いものとなり、数平均分子量が25000を超えると硬化物の柔軟性および伸びは問題ないが、該重合体自体の接着性が著しく低くなってしまい、実用性が低くなる。数平均分子量は特に8000~20000が粘度の点から好ましい。(II)成分のビニル系重合体と(I)成分のポリエーテル系重合体の混合比は、重量比で100/1~1/100の範囲が好ましく、100/5~5/100の範囲にあることがより好ましく、100/10~10/100の範囲にあることがさらに好ましい。ビニル系重合体(II)のブレンド比が少ないと、本発明の効果の1つである優れた耐候性が発現されにくい場合がある。

<<ビニル系重合体(II)について>>

<主鎖>発明者らは、これまでに様々な架橋性官能基を重合体末端に有するビニル系重合体、その製造法、硬化性組成物、及び用途に関して数々の発明を行ってきた

(特開平11-080249、特開平11-080250、特開平11-005815、特開平11-116617、特開平11-116606、特開平11-080571、特開平11-080570、特開平11-130931、特開平11-100433、特開平11-116763、特開平9-272714号、特開平9-272715号等を参照)。本発明のビニル系重合体(II)としては特に限定はされないが、上に例示した発明で開示される重合体をすべて好適に用いることができる。なお、本願において、「相溶する」とは、2種またはそれ以上の重合体を充分混合し、室温で1週間静置し

た後に、目視で境界面が確認されない状態をいう。本発明におけるビニル系重合体(II)の主鎖を構成するビニル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ミリスチル、(メタ)アクリル酸バルミチル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸エイコシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、γ-(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル等の(メタ)アクリル系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等の芳香族ビニル系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニル系モノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシル

マレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のアクリロニトリル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソブレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。ビニル系重合体

(11)の主鎖が、(メタ)アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群より選ばれた少なくとも1つのモノマーを主として重合して製造されるものであることが好ましい。ここで「主として」とは、ビニル系重合体を構成するモノマー単位のうち50モル%以上、好ましくは70%以上が、上記モノマーであることを意味する。

【0034】なかでも、生成物の物性等から、芳香族ビニル系モノマー及び(メタ)アクリル系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、特に好ましくはアクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合、更にはブロック共重合させても構わず、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。そういう意味において、ビニル系重合体(11)は、(メタ)アクリル系重合体であることが好ましく、アクリル系重合体がより好ましく、アクリル酸エステル系重合体(1)との相溶性が確保されにくく、また30以上であると取り扱いが困難になる。より好ましいエステル部分は、炭素数8~30のアルキル基、アリール基またはアラルキル基である。更に好ましいエステル部分は、炭素数10~25のアルキル基、アリール基またはアラルキル基である。

【0035】特に好ましい(メタ)アクリル酸エステル系重合体は、エステル部分の炭素数が異なる2種以上の(メタ)アクリル酸エステル系モノマーを共重合してなるものである。具体的には、上述の炭素数5~30のアルキル基、炭素数6~30のアリール基および炭素数7~30のアラルキル基からなる群より選ばれる基をエ

テル部分に有する(メタ)アクリル酸エステル単位

(a)と、炭素数1~6のアルキル基をエステル部分に有する(メタ)アクリル酸エステル単位(b)とからなる共重合体が挙げられる(ただし、単位(a)のエステル部分の炭素数は、単位(b)のエステル部分の炭素数よりも大きい)。両単位のモル比は特に限定されず、硬化組成物又は硬化物に望まれる物性に依りて種々調節可能である。しかし、通常、1:100~100:1であり、好ましくは1:50~10:1であり、より好ましくは1:20~1:1である。

【0036】本発明におけるビニル系重合体(11)の分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)は、特に限定されないが、好ましくは1.8未満であり、より好ましくは1.7以下であり、さらに好ましくは1.6以下であり、なお好ましくは1.5以下であり、特に好ましくは1.4以下であり、最も好ましくは1.3以下である。本発明でのGPC測定においては、通常、移動相としてクロロホルムを用い、測定はポリスチレンゲルカラムにておこない、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。本発明におけるビニル系重合体(11)の数平均分子量は特に制限はないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した場合、3000以上が好ましく、5000以上がより好ましく、10000以上がさらに好ましい。分子量が小さいと、硬化物の高伸びが発現されにくい場合がある。また、同様の場合に、100000以下が好ましく、100000以下がより好ましく、50000以下が更に好ましい。

<主鎖の合成法>本発明におけるビニル系重合体(11)の合成法は、限定はされないが、制御ラジカル重合が好ましく、リビングラジカル重合がより好ましく、原子移動ラジカル重合が特に好ましい。以下にこれらについて説明する。

制御ラジカル重合

ラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化化物などを用いて、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法」と、末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。「一般的なラジカル重合法」は簡便な方法であるが、この方法では特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないの、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をお

こなうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体
が得られる「連鎖移動剤法」と、重合生長末端が停止反
応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの
分子量の重合体を得られる「リビングラジカル重合
法」とに分類することができる。「連鎖移動剤法」は、
官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始
剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動
剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また
上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラ
ジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重
合体しか得られないという問題点もある。

【0037】これらの重合法とは異なり、「リビングラ
ジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカ
ップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御
の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応
が起こりにくく、分子量分布の狭い(M_w/M_n が1.
1~1.5程度)重合体を得られるとともに、モノマー
と開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロ
ールすることができる。従って「リビングラジカル重合
法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得るこ
とができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合
体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記
特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法として
はより好ましいものである。なお、リビング重合とは狭
義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生
長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活
性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありな
がら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明に
おける定義も後者である。

【0038】「リビングラジカル重合法」は近年様々な
グループで積極的に研究がなされている。その例として
は、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル
ソサエティー(J. Am. Chem. Soc.)、19
94年、116巻、7943頁に示されるようなコバル
トポリフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュール
ズ(Macromolecules)、1994年、2
7巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物
などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化物
等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラ
ジカル重合」(Atom Transfer Radi
cal Polymerization: ATRP)な
どがあげられる。「リビングラジカル重合法」の中
でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化
合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モ
ノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記
の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基
変換反応に比較的に有利なハロゲン等を末端に有し、開始
剤や触媒の設計の自由度が大きいため、特定の官能
基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好
ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えばM

atyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメ
リカン・ケミカルソサエティー(J. Am. Chem.
Soc.)1995年、117巻、5614頁、マクロ
モレキュールズ(Macromolecules)19
95年、28巻、7901頁、サイエンス(Scien
ce)1996年、272巻、866頁、WO96/3
0421号公報、WO97/18247号公報、WO9
8/01480号公報、WO98/40415号公報、
あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ
(Macromolecules)1995年、28
巻、1721頁、特開平9-208616号公報、特開
平8-41117号公報などが挙げられる。

【0039】本発明において、これらのリビングラジカ
ル重合のうちの方法を使用するかは特に制約はない
が、原子移動ラジカル重合法が好ましい。以下にリビ
ングラジカル重合について詳細に説明していくが、その前
に、後に説明する重合体(II)の製造に用いることが
できる制御ラジカル重合のうちの一つ、連鎖移動剤を用
いた重合について説明する。連鎖移動剤(テロマー)を
用いたラジカル重合としては、特に限定されないが、本
発明に適した末端構造を有したビニル系重合体を得る方
法としては、次の2つの方法が例示される。特開平4-
132706号公報に示されているようなハロゲン化炭
化水素を連鎖移動剤として用いてハロゲン末端の重合体
を得る方法と、特開昭61-271306号公報、特許
2594402号公報、特開昭54-47782号公報
に示されているような水酸基含有メルカプタンあるいは
水酸基含有ポリスルフィド等を連鎖移動剤として用いて
水酸基末端の重合体を得る方法である。以下に、リビ
ングラジカル重合について説明する。

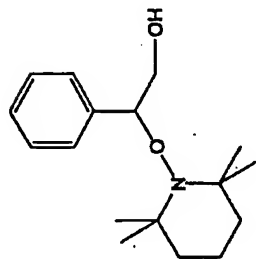
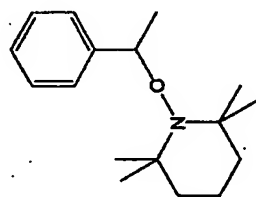
【0040】そのうち、まず、ニトロキシド化合物など
のラジカル捕捉剤を用いる方法について説明する。この
重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル(=N
-O・)をラジカルキャッピング剤として用いる。この
ような化合物類としては、限定はされないが、2, 2,
6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2,
2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル
等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラ
ジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等
の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニ
トロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされな
いが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジ
ニルオキシラジカル(TEMPO)、2, 2, 6, 6-テ
トラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2,
2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリ
ジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル
-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テ
トラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、
N, N-ジ-*t*-ブチルアミンオキシラジカル等が挙げ
られる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビ

ノキシル (galvinoxyl) フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。上記ラジカルキャッピング剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものではないが、ラジカルキャッピング剤1モルに対し、ラジカル開始剤0.1~10モルが適当である。

【0041】ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件下で、ラジカルを発生しうるパーオキシドが好ましい。このパーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート類、*t*-ブチルパーオキシオクテート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。さらに、パーオキシドの代わりにアゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物等のラジカル発生剤も使用しうる。Macromolecules, 1995, 28, 2993で報告されているように、ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下図のようなアルコキシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。

【0042】

【化1】



アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが上図で示されているような水酸基等の官能基を有するものを用いると、末端に官能基を有する重合体が得ら

れる。これを本発明の方法に利用すると、末端に官能基を有する重合体が得られる。上記のニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられるモノマー、溶媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原子移動ラジカル重合について用いるものと同様で構わない。

原子移動ラジカル重合

次に、本発明のリビングラジカル重合としてより好ましい原子移動ラジカル重合法について説明する。この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化合物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化合物（例えば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化スルホン化合物等が開始剤として用いられる。具体的に例示するならば、

$C_6H_5-CH_2X$ 、 $C_6H_5-CH(X)CH_3$ 、 $C_6H_5-C(X)(CH_3)_2$

（ただし、上の化学式中、 C_6H_5 はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）

20 $R^3-C(H)(X)-CO_2R^4$ 、 $R^3-C(CH_3)(X)-CO_2R^4$ 、 $R^3-C(H)(X)-C(O)R^4$ 、 $R^3-C(CH_3)(X)-C(O)R^4$ 、

（式中、 R^3 、 R^4 は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）

$R^3-C_6H_4-SO_2X$

（上記の各式において、 R^3 は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）等が挙げられる。

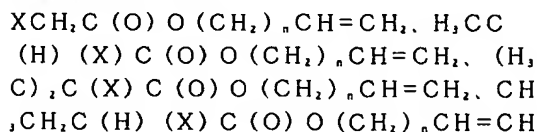
30 原子移動ラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハロゲン化合物又はハロゲン化スルホン化合物を用いることもできる。このような場合、一方の主鎖末端に官能基を、他方の主鎖末端に原子移動ラジカル重合の生長末端構造を有するビニル系重合体が製造される。このような官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。アルケニル基を有する有機ハロゲン化合物としては限定されず、例えば、一般式4に示す構造を有するものが例示される。

40 $R^6R^7C(X)-R^8-R^9-C(R^1)=CH_2$ (4)

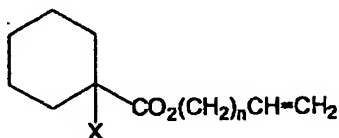
（式中、 R^1 は水素、またはメチル基、 R^6 、 R^7 は水素、または、炭素数1~20の1価のアルキル基、アリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、 R^8 は、 $-C(O)O-$ （エステル基）、 $-C(O)-$ （ケト基）、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 R^9 は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても良い、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）

置換基 R^6 、 R^7 の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、

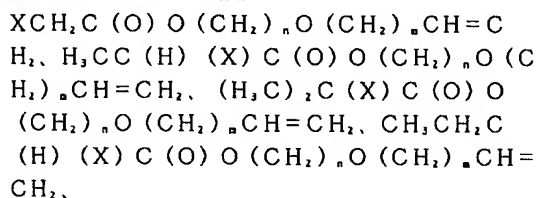
ベンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。R⁶とR⁷は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。一般式4で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、



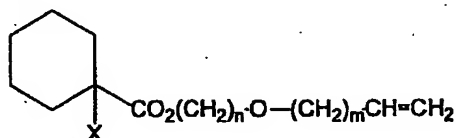
、
【0043】
【化2】



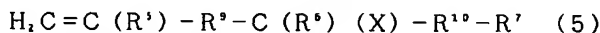
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)



【0044】
【化3】

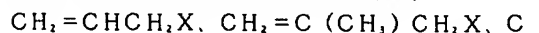


*

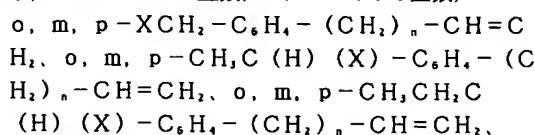


(式中、R⁵、R⁶、R⁷、R⁹、Xは上記に同じ、R¹⁰は、直接結合、-C(O)O- (エステル基)、-C(O)- (ケト基)、または、o-, m-, p-フェニレン基を表す)

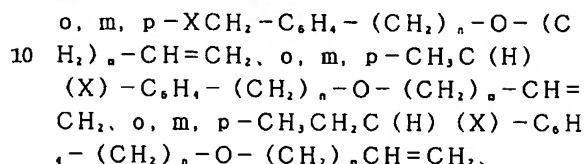
R⁹は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでいても良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、R¹⁰としてC(O)O基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。R⁹が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R¹⁰としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。一般式5の化合物を具体的に例示するならば、



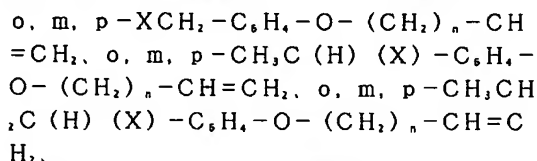
* (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)



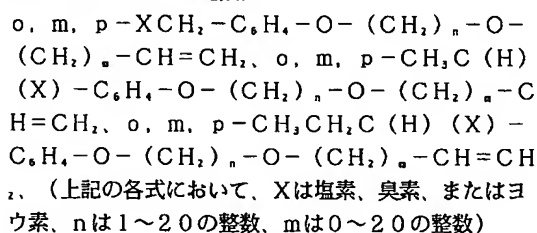
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)



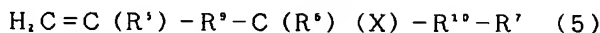
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

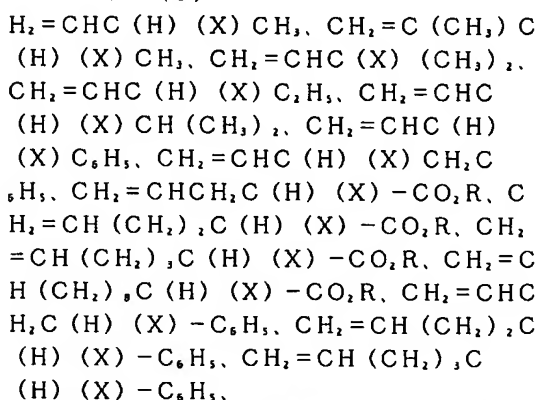
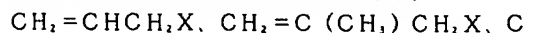
30 アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式5で示される化合物が挙げられる。

*



(式中、R⁵、R⁶、R⁷、R⁹、Xは上記に同じ、R¹⁰は、直接結合、-C(O)O- (エステル基)、-C(O)- (ケト基)、または、o-, m-, p-フェニレン基を表す)

R⁹は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでいても良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、R¹⁰としてC(O)O基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。R⁹が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R¹⁰としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。一般式5の化合物を具体的に例示するならば、



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)

50 等を挙げることができる。アルケニル基を有するハロゲ

*素、 n は0～20の整数)等である。

【0045】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば一般式6に示す構造を有するものが例示される。

$$R^6R^7C(X)-R^8-R^9-C(H)(R^5)CH_2-[Si(R^{11})_{3-n}(Y)_nO]_m-Si(R^{12})_{3-n}(Y)_n \quad (6)$$

$i(\text{OCH}_3), o, m, p\text{-CH}_3\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_2\text{Si(OCH}_3)_2, o, m, p\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_2\text{Si(OCH}_3)_2, o, m, p\text{-XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2\text{Si(OCH}_3)_2, o, m, p\text{-CH}_3\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2\text{Si(OCH}_3)_2, o, m, p\text{-XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2)_2\text{Si(OCH}_3)_2, o, m, p\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2)_2\text{-Si(OCH}_3)_2, o, m, p\text{-XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2)_2\text{-Si(OCH}_3)_2, o, m, p\text{-CH}_3\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2\text{Si(OCH}_3)_2, o, m, p\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2\text{Si(OCH}_3)_2,$
 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)等が挙げられる。

【0046】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式7で示される構造を有するものが例示される。

$$\begin{aligned} & (R^{12})_{z-a} (Y)_a Si - [OSi (R^{11}) \\ & (Y)_b]_n - CH_2 - C(H) (R^5) - R^9 - C(R^6) (X) - R^{10} - R^7 \quad (7) \end{aligned}$$

(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 a 、 b 、 m 、 X 、 Y は上記に同じ)

このような化合物を具体的に例示するならば、

(CH₃O), Si CH₂CH₂C(H)(X)C₆H₅,
 (CH₃O)₂(CH₃)Si CH₂CH₂C(H)(X)
 C₆H₅, (CH₃O), Si(CH₂)₂C(H)(X)-
 CO₂R, (CH₃O)₂(CH₃)Si(CH₂)₂C
 (H)(X)-CO₂R, (CH₃O), Si(CH₂)₂
 C(H)(X)-CO₂R, (CH₃O)₂(CH₃)Si
 (CH₂)₂C(H)(X)-CO₂R, (CH₃O), S
 i(CH₂)₂C(H)(X)-CO₂R, (CH₃O)₂
 (CH₃)Si(CH₂)₂C(H)(X)-CO₂R,
 (CH₃O), Si(CH₂)₂C(H)(X)-CO
₂R, (CH₃O)₂(CH₃)Si(CH₂)₂C(H)
 (X)-CO₂R, (CH₃O), Si(CH₂)₂C
 (H)(X)-C₆H₅, (CH₃O)₂(CH₃)Si
 (CH₂)₂C(H)(X)-C₆H₅, (CH₃O), Si

$$\begin{aligned} & \text{o, m, p-XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{Si (OC} \\ & \text{H}_3\text{)}_3, \text{o, m, p-CH}_3\text{C (H) (X)-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{Si (OCH}_3\text{)}_3, \text{o, m, p-CH}_3\text{CH}_2\text{C} \\ & \text{(H) (X)-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{Si (OC} \\ & \text{H}_3\text{)}_3, \text{o, m, p-XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{S} \end{aligned}$$

50 $(\text{CH}_2)_x\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5, (\text{CH}_2\text{O})_x\text{Si}$

$(\text{CH}_2)_n, \text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5, (\text{CH}_2\text{O})_n, (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_n, \text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5,$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)

等が挙げられる。上記ヒドロキシル基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

$\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{H})(\text{R})(\text{X})$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、

アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数) 上記アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{H})(\text{R})(\text{X})$

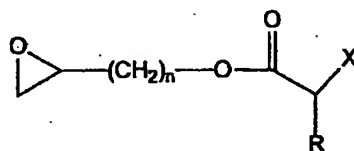
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数) 上記

エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化*

*スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

[0047]

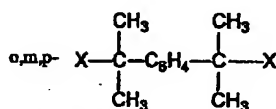
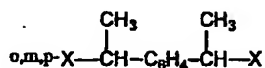
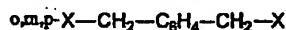
[化4]



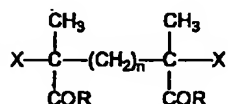
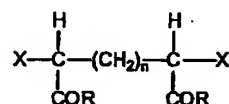
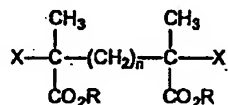
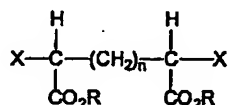
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数) 生長末端構造を1分子内に2つ以上有する重合体を得るためには、2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いるのが好ましい。具体的に例示するならば、

[0048]

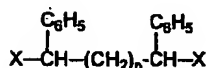
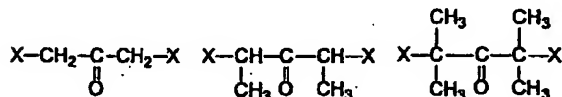
[化5]



(式中、 C_6H_4 はフェニレン基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



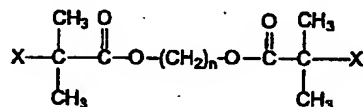
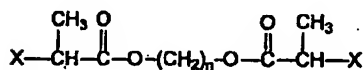
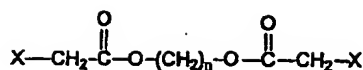
(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



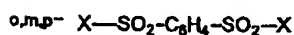
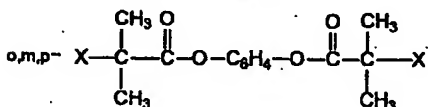
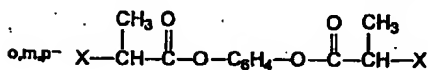
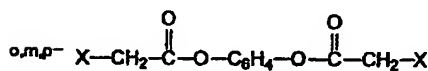
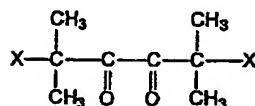
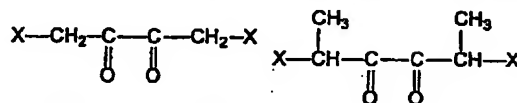
(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

[0049]

[化6]



(式中、nは1～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等があげられる。

【0050】この重合において用いられるビニル系モノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものをすべて好適に用いることができる。重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする遷移金属錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。好ましい配位子は、含窒素化合物であり、より好ましい配位子は、キレート型含

窒素化合物であり、さらに好ましい配位子は、N, N, N', N'', N'''-ペンタメチルジエチレントリアミンである。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体(RuCl₂(PPh₃)₃)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体(FeCl₂(PPh₃)₂)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体(NiCl₂(PPh₃)₂)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体(NiBr₂(PBU₃)₂)も、触媒として好適である。

【0051】重合は無溶剤または各種の溶剤中で行うことができる。溶剤の種類としては、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロ

パノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられ、単独または2種以上を混合して用いることができる。また、限定はされないが、重合は0℃～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは50～150℃である。本発明の原子移動ラジカル重合には、いわゆるリバース原子移動ラジカル重合も含まれる。リバース原子移動ラジカル重合とは、通常の原子移動ラジカル重合触媒がラジカルを発生させた時の高酸化状態、例えば、Cu(I)を触媒として用いた時のCu(II)に対し、過酸化化物等の一般的なラジカル開始剤を作用させ、その結果として原子移動ラジカル重合と同様の平衡状態を生み出す方法である(Macromolecules 1999, 32, 2872参照)。

<官能基>ビニル系重合体(II)の架橋性官能基としては、限定はされないが、架橋性シリル基、アルケニル基、水酸基、アミノ基、重合性の炭素-炭素二重結合を有する基、エポキシ基等が好ましい。これら架橋性官能基は全てその用途/目的に応じ、使い分けることができる。

架橋性官能基の位置

本発明の硬化性組成物を硬化させてなる硬化物にゴムの性質が特に要求される場合には、ゴム弾性に大きな影



(式中、 R^{11} 、 R^{12} は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または $(\text{R}')_n\text{SiO}-$ (R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{11} または R^{12} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0、1、2、または3を、また、bは0、1、または2を示す。mは0～19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。)で表される基があげられる。

【0052】加水分解性基としては、たとえば、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。これらのうちでは、アルコキシ基、アミド基、アミノオキシ基が好ましいが、加水分解性がマイルドで取り扱い易いという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができ、 $(a+\Sigma b)$ は1～5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸

* 響を与える架橋点間分子量が大きくとれるため、架橋性官能基の少なくとも1個は分子鎖の末端にあることが必須である。より好ましくは、全ての架橋性官能基を分子鎖末端に有するものである。上記架橋性官能基を分子鎖末端に少なくとも1個有するビニル系重合体、中でも(メタ)アクリル系重合体を製造する方法は、特公平3-14068号公報、特公平4-55444号公報、特開平6-211922号公報等に開示されている。しかしながらこれらの方法は上記「連鎖移動剤法」を用いたフリーラジカル重合法であるので、得られる重合体は、架橋性官能基を比較的高い割合で分子鎖末端に有する一方で、 Mw/Mn で表される分子量分布の値が一般に2以上と大きく、粘度が高くなるという問題を有している。従って、分子量分布が狭く、粘度の低いビニル系重合体であって、高い割合で分子鎖末端に架橋性官能基を有するビニル系重合体を得るためには、上記「リビングラジカル重合法」を用いることが好ましい。

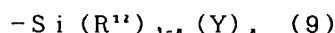
架橋性官能基の数

ビニル系重合体(II)は、架橋性官能基を平均して少なくとも1個有するものである。組成物の硬化性の観点から、1個より多く有することが好ましく、より好ましくは平均して1.1～4.0個、さらに好ましくは平均して1.5～2.5個である。以下にこれらの官能基について説明する。

架橋性シリル基

本発明の架橋性シリル基としては、一般式8；

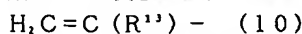
基が架橋性シリル基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。架橋性シリル基を形成するケイ素原子は1個以上であるが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20個以下であることが好ましい。とくに、一般式9



(式中、 R^{11} 、Y、aは前記と同じ。)で表される架橋性シリル基が、入手が容易であるので好ましい。なお、aが3個のもの(例えばトリメトキシ官能基)は2個のもの(例えばジメトキシ官能基)よりも硬化性が早い。貯蔵安定性や力学物性(伸び等)に問題がある場合がある。硬化性と物性バランスをとるために、2個のもの(例えばジメトキシ官能基)と3個のもの(例えばトリメトキシ官能基)を併用してもよい。

アルケニル基

本発明におけるアルケニル基は、限定はされないが、一般式10で表されるものであることが好ましい。



(式中、 R^{11} は水素原子あるいは炭素数1～20の炭化水素基である)

一般式10において、 R^{11} は水素原子あるいは炭素数1～20の炭化水素基であり、具体的には以下のような基

が例示される。

$-(CH_2)_n-CH_3$, $-CH(CH_3)-(CH_2)_n-CH_3$, $-CH(CH_2CH_3)-(CH_2)_n-CH_3$, $-CH(CH_2CH_3)_2$, $-C(CH_3)_2-(CH_2)_n-CH_3$, $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-(CH_2)_n-CH_3$, $-C_6H_5$, $-C_6H_4(CH_3)$, $-C_6H_4(C_6H_5)_2$, $-(CH_2)_n-C_6H_5$, $-(CH_2)_n-C_6H_4(CH_3)$, $-(CH_2)_n-C_6H_4(C_6H_5)_2$, $-(CH_2)_n-C_6H_4(C_6H_5)_2$, $-(CH_2)_n-C_6H_4(C_6H_5)_2$

(n は0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下) これらの内では、水素原子が好ましい。さらに、限定はされないが、重合体(11)のアルケニル基が、その炭素-炭素二重結合と共役するカルボニル基、アルケニル基、芳香族環により活性化されていないことが好ましい。アルケニル基と重合体の主鎖の結合形式は、特に限定されないが、炭素-炭素結合、エステル結合、エステル結合、カーボネート結合、アミド結合、ウレタン結合等を介して結合されていることが好ましい。

アミノ基

本発明におけるアミノ基としては、限定はされないが、 $-NR^{14}$ 、

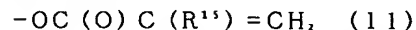
(R^{14} は水素または炭素数1~20の1価の有機基であり、2個の R^{14} は互いに同一でもよく異なってもよく、また、他端において相互に連結し、環状構造を形成していてもよい。)が挙げられるが、

$-(NR^{14})_2 \cdot X^-$

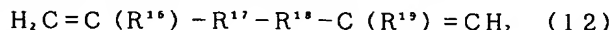
(R^{14} は上記と同じ。 X^- は対アニオン。)に示されるアンモニウム塩であっても何ら問題はない。上記式中、 R^{14} は水素または炭素数1~20の1価の有機基であり、例えば、水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基等が挙げられる。2個の R^{14} は互いに同一でもよく、異なってもよい。また、他端において相互に連結し、環状構造を形成していてもよい。

重合性の炭素-炭素二重結合を有する基

重合性の炭素-炭素二重結合を有する基は、好ましくは、一般式11:



(式中、 R^{15} は水素、または、炭素数1~20の一価の*



(式中、 R^{16} は水素またはメチル基を示し、 R^{17} は $-C(O)O-$ 、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基を示し、 R^{18} は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。 R^{19} は水素、または炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20のアラルキル基を示す)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノ

*有機基を表す。)で表される基であり、更に好ましくは、 R^{15} が、水素、または、メチル基である基である。

一般式11において、 R^{15} の具体例としては特に限定されず、例えば、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_nCH_3$ (n は2~19の整数を表す)、 $-C_6H_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CN$ 等が挙げられるが、好ましくは $-H$ 、 $-CH_3$ である。

<官能基導入法>以下に、本発明のビニル系重合体(11)への官能基導入法について説明するが、これに限定されるものではない。まず、末端官能基変換により、架橋性シリル基、アルケニル基、水酸基を導入する方法について記述する。これらの官能基はお互いに前駆体となりうるので、架橋性シリル基から遡る順序で記述していく。架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法としては、(A)アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体に架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を、ヒドロシリル化触媒存在下に付加させる方法、(B)水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体に一分子中に架橋性シリル基とイソシアネート基のような水酸基と反応し得る基を有する化合物を反応させる方法、(C)ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、1分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応させる方法、(D)ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、架橋性シリル基を有する連鎖移動剤を用いる方法、(E)反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に1分子中に架橋性シリル基と安定なカルバニオンを有する化合物を反応させる方法;などがあげられる。(A)の方法で用いるアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は種々の方法で得られる。以下に合成方法を例示するが、これらに限定されるわけではない。

(A-a)ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記の一般式12に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。

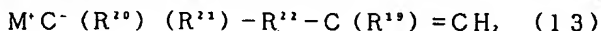
マーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

(A-b)リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエンなどのような重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を反応させる方法。

(A-c)反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えばアリルトリブチル錫、アリルトリオクチル錫などの有機錫のようなアル

ケニル基を有する各種の有機金属化合物を反応させてハロゲンを置換する方法。

(A-d) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも*



(式中、 R^{10} は上記に同じ、 R^{10} 、 R^{11} はともにカルバニオン C^- を安定化する電子吸引基であるか、または一方が前記電子吸引基で他方が水素または炭素数1~10のアルキル基、またはフェニル基を示す。 R^{12} は直接結合、または炭素数1~10の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。 M^+ はアルカリ金属イオン、または4級アンモニウムイオンを示す) R^{10} 、 R^{11} の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ 、 $-C$

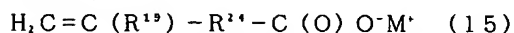
(O)Rおよび $-CN$ の構造を有するものが特に好ましい。

(A-e) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基を有するカルボニル化合物、アルケニル基を有するイソシアネート化合物、アルケニル基を有する酸ハロゲン化物等の、アルケニル基を有する求電子化合物と反応させる方法。

(A-f) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(14)あるいは(15)に示されるようなアルケニル基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 R^{10} 、 M^+ は上記に同じ。 R^{11} は炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)



(式中、 R^{10} 、 M^+ は上記に同じ。 R^{11} は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)などが挙げられる。上述の反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法は、前述のような有機ハロゲン化物等を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子*



(式中、 R^{11} 、 R^{12} は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または $(R^1)_3SiO-(R^1)$ は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R^1 は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{11} または R^{12} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は0、1、2、または3

*も1個有するビニル系重合体に、一般式13に挙げられるようなアルケニル基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

※移動ラジカル重合法が挙げられるがこれらに限定されるわけではない。またアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体から得ることも可能であり、以下に例示する方法が利用できるがこれらに限定されるわけではない。水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基に、

(A-g) ナトリウムメトキシドのような塩基を作用させ、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化物と反応させる方法。

(A-h) アリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物を反応させる方法。

(A-i) (メタ)アクリル酸クロリドのようなアルケニル基含有酸ハロゲン化物をビリジン等の塩基存在下に反応させる方法。

(A-j) アクリル酸等のアルケニル基含有カルボン酸を酸触媒の存在下に反応させる方法;等が挙げられる。本発明では(A-a)(A-b)のようなアルケニル基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、リビングラジカル重合法を用いてビニル系重合体を合成することが好ましい。制御がより容易である点から(A-b)の方法がさらに好ましい。反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを交換することによりアルケニル基を導入する場合は、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合すること(原子移動ラジカル重合法)により得る、末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いるのが好ましい。制御がより容易である点から(A-f)の方法がさらに好ましい。また、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物としては特に制限はないが、代表的なものを示すと、一般式16で示される化合物が例示される。

を、また、 b は0、1、または2を示す。 m は0~19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。}

これらヒドロシラン化合物の中でも、特に一般式17

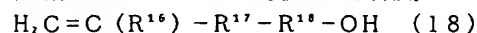


(式中、 R^{12} 、 Y 、 a は前記に同じ)で示される架橋性基を有する化合物が入手容易な点から好ましい。上記の架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物をアルケニル基に付加させる際には、遷移金属触媒が通常用いられる。遷移金属触媒としては、例えば、白金単体、アルミ

ナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 等が挙げられる。

【0053】(B)および(A-g)～(A-j)の方法で用いる水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の製造方法は以下のような方法が例示されるが、これらの方法に限定されるものではない。

(B-a)ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記的一般式18に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



(式中、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} は上記に同じ)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後

に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。(B-b)リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールを反応させる方法。

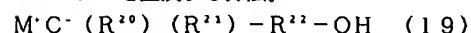
(B-c)例えば特開平5-262808に示される水酸基含有ポリスルフィドのような水酸基含有連鎖移動剤を多量に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

(B-d)例えば特開平6-239912、特開平8-283310に示されるような過酸化水素あるいは水酸基含有開始剤を用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

(B-e)例えば特開平6-116312に示されるようなアルコール類を過剰に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

(B-f)例えば特開平4-132706などに示されるような方法で、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個に有するビニル系重合体のハロゲンを加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

(B-g)反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式19に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

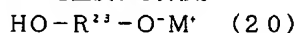


(式中、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} は上記に同じ)

R^{20} 、 R^{21} の電子吸引基としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ および $-\text{CN}$ の構造を有するものが特に好ましい。

(B-h)反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

(B-i)反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式20あるいは21に示されるような水酸基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

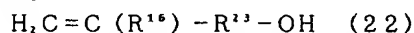


(式中、 R^{23} および M^+ は前記に同じ)



(式中、 R^{24} および M^+ は前記に同じ)

(B-j)リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。このような化合物としては特に限定されないが、一般式22に示される化合物等が挙げられる。

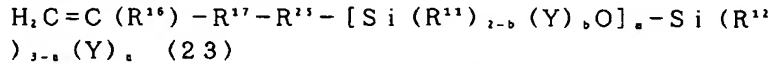


(式中、 R^{25} および R^{26} は上述したものと同様である。)

上記一般式22に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。本発明では(B-a)～(B-e)及び(B-j)のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、リビングラジカル重合法を用いてビニル系重合体を合成することが好ましい。制御がより容易である点から(B-b)の方法がさらに好ましい。反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを置換することにより水酸基を導入する場合は、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合すること(原子移動ラジカル重合法)により得る、末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いるのが好ましい。制御がより容易である点から(B-i)の方法がさらに好ましい。

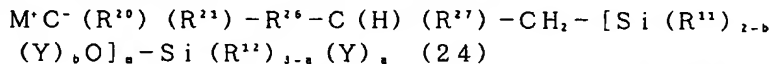
【0054】また、一分子中に架橋性シリル基とイソシアネート基のような水酸基と反応し得る基を有する化合物としては、例えばγ-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、γ-イソシアナートプロピルメチルジメトキシシラン、γ-イソシアナートプロピルトリエトキ

シシラン等が挙げられ、必要により一般に知られているウレタン化反応の触媒を使用できる。(C)の方法で用いる一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物としては、例えばトリメトキシシリル*



(式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 Y 、 a 、 b 、 m は上記に同じ。 R^{18} は、直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。)

一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応させる時期に特に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムのな性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。(D)の連鎖移動剤法で用いられる、架橋性シリル基を有する連鎖移動剤としては例えば特公平3-140※



(式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{10} 、 R^{11} 、 Y 、 a 、 b 、 m は上記に同じ。 R^{16} は直接結合、または炭素数1~10の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。 R^{17} は水素、または炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基または炭素数7~10のアラルキル基を示す。)

R^{10} 、 R^{11} の電子吸引基としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ および $-\text{CN}$ の構造を有するものが特に好ましい。

エポキシ基

本発明において反応性官能基を末端に有するビニル系重合体は、限定はされないが、以下の工程：

(1) ビニル系モノマーをリビングラジカル重合法により重合することによってビニル系重合体を製造し；

(2) 続いて反応性官能基とエチレン性不飽和基を併せ持つ化合物を反応させる；ことにより製造される。また、原子移動ラジカル重合において、重合終期にアリールアルコールを反応させ、その後、水酸基とハロゲン基でエポキシ環化させる方法も挙げられる。

アミノ基

アミノ基を少なくとも1つ主鎖末端に有するビニル系重合体を製造する方法としては、以下の工程が挙げられる。

(1) ハロゲン基を少なくとも1つ主鎖末端に有するビニル系重合体を製造し、(2) 末端ハロゲン基を、アミノ基含有化合物を用いてアミノ基を有する置換基に変換する。アミノ基を有する置換基としては、特に限定されないが、一般式25に示される基が例示される。



(式中、 R^{19} は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1~20の2価の有機基

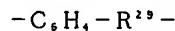
*プロピル(メタ)アクリレート、メチルジメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレートなどのような、下記一般式23で示すものが挙げられる。

※68、特公平4-55444に示される、架橋性シリル基を有するメルカプタン、架橋性シリル基を有するヒドロシランなどが挙げられる。

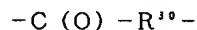
10 【0055】(E)の方法で用いられる、上述の反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法は、前述のような有機ハロゲン化合物等を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合法が挙げられるがこれらに限定されるわけではない。一分子中に架橋性シリル基と安定化カルバニオンを併せ持つ化合物としては一般式24で示すものが挙げられる。

20 を表す。 R^{14} は水素または炭素数1~20の1価の有機基であり、2個の R^{14} は互いに同一でもよく異なってもよく、また、他端において相互に連結し、環状構造を形成していてもよい。)

上記一般式25において、 R^{19} は1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1~20の2価の有機基であり、例えば炭素数1~20のアルキレン基、炭素数6~20のアリーレン基、炭素数7~20のアラルキレン基などが挙げられるが、



30 (式中、 C_6H_4 はフェニレン基、 R^{19} は、直接結合または1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1~14の2価の有機基を表す。)または、

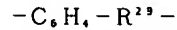


(式中、 R^{19} は、直接結合または1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1~19の2価の有機基を表す。)が好ましい。ビニル系重合体の末端ハロゲンを変換することにより、重合体末端にアミノ基を導入することができる。置換方法としては特に限定されないが、反応を制御しやすいという点からアミノ基含有化合物を求核剤とする求核置換反応が好ましい。このような求核剤として例えば、一般式26に示される水酸基とアミノ基を併せ持つ化合物が挙げられる。

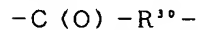


(式中、 R^{18} は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1~20の2価の有機基を表す。 R^{14} は水素または炭素数1~20の1価の有機基であり、2個の R^{14} は互いに同一でもよく異なってもよく、また、他端において相互に連結し、環状構造を形成していてもよい。)上記一般式26において、 R

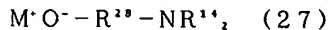
R^{20} は1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい炭素数1~20の2価の有機基であり、例えば炭素数1~20のアルキレン基、炭素数6~20のアリーレン基、炭素数7~20のアラルキレン基などが挙げられる。これらの水酸基とアミノ基を併せ持つ化合物の中で、 R^{20} が、



(式中、 C_6H_4 はフェニレン基、 R^{20} は、直接結合または1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい炭素数1~14の2価の有機基を表す)で表されるアミノフェノール類；

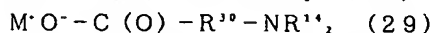
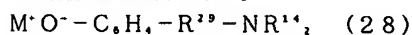


(式中、 R^{20} は、直接結合または1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい炭素数1~19の2価の有機基を表す)で表されるアミノ酸類；が好ましい。具体的な化合物として、例えばエタノールアミン；o, m, p-アミノフェノール；o, m, p-NH₂-C₆H₄-CO₂H；グリシン、アラニン、アミノブタン酸等が挙げられる。アミノ基とオキシアニオンを併せ持つ化合物を求核剤として用いることもできる。このような化合物としては特に限定されないが、例えば、一般式27に示される化合物が挙げられる。



(式中、 R^{20} は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい炭素数1~20の2価の有機基を表す。 R^{14} は水素または炭素数1~20の1価の有機基であり、2個の R^{14} は互いに同一でもよく異なってもよく、また、他端において相互に連結し、環状構造を形成していてもよい。 M^+ はアルカリ金属イオンまたは4級アンモニウムイオンを表す。)

上記一般式27において、 M^+ は、オキシアニオンの対カチオンであり、アルカリ金属イオン又は4級アンモニウムイオンを表す。上記アルカリ金属イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等が挙げられ、好ましくは、ナトリウムイオン又はカリウムイオンである。上記4級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリメチルベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、ジメチルピペリジニウムイオン等が挙げられる。上記のアミノ基とオキシアニオンを併せ持つ化合物のうち、置換反応のコントロールがし易い、入手が容易であるという点から、一般式28に示すアミノフェノール類の塩、または一般式29に示すアミノ酸類の塩が好ましい。



(式中、 C_6H_4 はフェニレン基、 R^{20} は、直接結合または1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい炭素数1~14の2価の有機基、 R^{20} は、直接

結合または1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい炭素数1~19の2価の有機基を表す。 R^{14} は水素または炭素数1~20の1価の有機基であり、2個の R^{14} は互いに同一でもよく異なってもよく、また、他端において相互に連結し、環状構造を形成していてもよい。 M^+ は上記と同じ。)

一般式27~29に示されるオキシアニオンを有する化合物は、一般式26に示される化合物を塩基性化合物と作用させることにより容易に得られる。塩基性化合物としては各種のものを使用できる。例示すると、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウムtert-ブトキシド、カリウムtert-ブトキシド、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、メチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド等が挙げられる。上記塩基の使用量は、特に制限はないが、上記前駆体に対して、0.5~5当量、好ましくは0.8~1.2当量である。上記前駆体と上記塩基を反応させる際に用いられる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

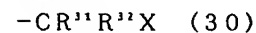
【0056】 M^+ が4級アンモニウムイオンであるオキシアニオンを有する化合物は、 M^+ がアルカリ金属イオンであるものを調製し、これに4級アンモニウムハライドを作用させることによって得られる。上記4級アンモニウムハライドとしては、テトラメチルアンモニウムハライド、テトラエチルアンモニウムハライド、トリメチルベンジルアンモニウムハライド、トリメチルドデシルアンモニウムハライド、テトラブチルアンモニウムハライド等が例示される。重合体末端ハロゲンの置換反応に用いられる溶媒は各種のものが使用されてよい。例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶

媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。反応温度は0～150℃で行うことができる。また、アミノ基含有化合物の使用量は、特に制限されないが、重合体末端ハロゲンに対して、1～5当量であり、好ましくは1～1.2当量である。

【0057】求核置換反応を加速するために、反応混合物中に塩基性化合物を添加してもよい。このような塩基性化合物としては既に例示したもののほかに、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアルキルアミン；テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチントリアミン等のポリアミン；ピリジン、ピコリン等のピリジン系化合物等が挙げられる。求核置換反応に用いられるアミノ基含有化合物のアミノ基が、求核置換反応に影響を及ぼす場合には、適当な置換基により保護することが好ましい。このような置換基としては、ベンジルオキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、9-フルオレニルメトキシカルボニル基等が例示される。また、アジドアニオンによりビニル系重合体のハロゲン末端を置換した後、LAH等により還元する方法が挙げられる。

重合性の炭素-炭素二重結合を有する基

本発明の重合体(II)に重合性の炭素-炭素二重結合を有する基を導入する方法としては、限定はされないが、以下のような方法が挙げられる。①ビニル系重合体のハロゲン基を、ラジカル重合性の炭素-炭素二重結合を有する化合物で置換することにより製造する方法。具体例としては、一般式30で表される構造を有するビニル系重合体と、一般式31で示される化合物との反応による方法。

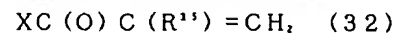


(式中、 R^{11} 、 R^{12} は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)



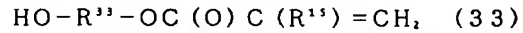
(式中、 R^{13} は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。 M' はアルカリ金属、または4級アンモニウムイオンを表す。)

②水酸基を有するビニル系重合体と、一般式32で示される化合物との反応による方法。



(式中、 R^{14} は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。Xは塩素、臭素、または水酸基を表す。)

③水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式33で示される化合物との反応による方法。

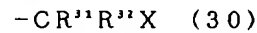


(式中、 R^{15} は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。 R^{16} は炭素数2～20の2価の有機基を表す。)

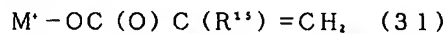
10 以下にこれらの各方法について詳細に説明する。

【0058】上記①の方法について説明する。

①一般式30で表される末端構造を有するビニル系重合体と、一般式31で示される化合物との反応による方法。



(式中、 R^{11} 、 R^{12} は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)



20 (式中、 R^{13} は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。 M' はアルカリ金属、または4級アンモニウムイオンを表す。)

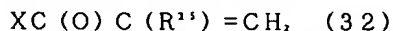
一般式30で表される末端構造を有するビニル系重合体は、上述した有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいは、ハロゲン化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法により製造されるが、好ましくは前者である。一般式31で表される化合物としては特に限定されないが、 R^{13} の具体例としては、例えば、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_nCH_3$ (n は2～19の整数を表す)、 $-C_6H_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CN$ 、等が挙げられ、好ましくは $-H$ 、 $-CH_3$ である。 M' はオキシアニオンの対カチオンであり、 M' の種類としてはアルカリ金属イオン、具体的にはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、および4級アンモニウムイオンが挙げられる。4級アンモニウムイオンとしてはテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラベンジルアンモニウムイオン、トリメチル

30 ルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンおよびジメチルベリジニウムイオン等が挙げられ、好ましくはナトリウムイオン、カリウムイオンである。一般式31のオキシアニオンの使用量は、一般式30のハロゲン基に対して、好ましくは1～5当量、更に好ましくは1.0～1.2当量である。この反応を実施する溶媒としては特に限定はされないが、求核置換反応であるため極性溶媒が好ましく、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、アセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリクトリア

ミド、アセトニトリル、等が用いられる。反応を行う温度は限定されないが、一般に0～150℃で、重合性の末端基を保持するために好ましくは室温～100℃で行う。

【0059】上記②の方法について説明する。

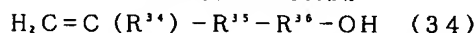
②水酸基を有するビニル系重合体と、一般式32で示される化合物との反応による方法。



(式中、R¹⁵は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。Xは塩素、臭素、または水酸基を表す。)

一般式32で表される化合物としては特に限定されないが、R¹⁵の具体例としては、例えば、-H、-CH₃、-CH₂CH₃、-(CH₂)_nCH₃ (nは2～19の整数を表す)、-C₆H₅、-CH₂OH、-CN、等が挙げられ、好ましくは-H、-CH₃である。水酸基を、好ましくは末端に、有するビニル系重合体は、上述した有機ハロゲン化合物、またはハロゲン化スルホン化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいは、水酸基を持つ化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法により製造されるが、好ましくは前者である。これらの方法により水酸基を有するビニル系重合体を製造する方法は限定されないが、以下のような方法が例示される。

(a)リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、下記一般式34等で表される一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。

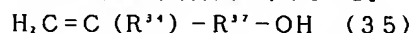


(式中、R¹⁶は炭素数1～20の有機基で水素またはメチル基が好ましく、互いに同一であっても異なってもよい。R¹⁷は-C(O)O- (エステル基)、またはo-, m-もしくはp-フェニレン基を表す。R¹⁸は直接結合、または1個以上のエーテル結合を有していてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。R¹⁷がエステル基のものは(メタ)アクリレート系化合物、R¹⁷がフェニレン基のものはスチレン系の化合物である。)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

(b)リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。

このような化合物としては特に限定されないが、一般式35に示される化合物等が挙げられる。



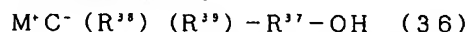
(式中、R¹⁹は上述したものと同様である。R²⁰は1個

以上のエーテル結合を含んでもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。)

上記一般式35に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。

(c)特開平4-132706号公報などに開示されるような方法で、原子移動ラジカル重合により得られる一般式30で表されるような炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個に有するビニル系重合体のハロゲンを、加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

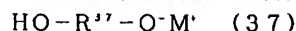
(d)原子移動ラジカル重合により得られる一般式30で表されるような炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式36に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、R²¹は上述したものと同様である。R²²およびR²³はともにカルバニオンC⁻を安定化する電子吸引基、または一方が上記電子吸引基で他方が水素または炭素数1～10のアルキル基もしくはフェニル基を表す。R²¹およびR²²の電子吸引基としては、-CO₂R (エステル基)、-C(O)R (ケト基)、-CON(R₂) (アミド基)、-COSR (チオエステル基)、-CN (ニトリル基)、-NO₂ (ニトロ基)等が挙げられる。置換基Rは炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1～10のアルキル基もしくはフェニル基である。R²³およびR²²としては、-CO₂R、-C(O)Rおよび-CNが特に好ましい。)

(e)原子移動ラジカル重合により得られる一般式30で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

(f)重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式30で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式37等で表される水酸基含有オキシアニオン又は下記一般式38等で表される水酸基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンを水酸基含有置換基に置換する方法。



(式中、R²⁴およびM⁺は上述したものと同様である。)



(式中、R²⁵およびM⁺は上述したものと同様である。)

本発明では(a)～(b)のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合、制御がより容易である点から(b)の方法がさらに好ましい。また(c)～(f)のような炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、制御がより容易である点から(f)の方法がさらに好ましい。

【0060】上記③の方法について説明する。

③水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式39

で示される化合物との反応による方法。

$$\text{HO}-\text{R}^{11}-\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{R}^{11})=\text{CH}_2 \quad (39)$$
 (式中、 R^{11} は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。 R^{11} は炭素数2～20の2価の有機基を表す。)

一般式39で表される化合物としては特に限定されないが、 R^{11} の具体例としては、例えば、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (n は2～19の整数を表す)、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 、等が挙げられ、好ましくは $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ である。具体的な化合物としては、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピルが挙げられる。末端に水酸基を有するビニル系重合体は、上記の通り。ジイソシアネート化合物は、特に限定されないが、従来公知のものをいずれも使用することができ、例えば、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；等を挙げることができる。これらは、単独で使用するほか、2種以上を併用することもできる。またブロックイソシアネートを使用しても構わない。よりすぐれた耐候性を生かすためには、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香環を有しないジイソシアネート化合物を用いるのが好ましい。

<<相溶化剤(III)について>>本発明における(III)成分である相溶化剤は、ポリエーテル系重合体(I)とビニル系重合体(II)を相溶させるために加えられる成分であり、複数のビニル系モノマーを共重合してなる共重合体である。本発明の相溶化剤(III)としては、ビニル系重合体(II)を重合する際に使用されるモノマーのうちの少なくとも1種のビニル系モノマーと、その他のビニル系モノマーを共重合して得られるビニル系共重合体为好ましい。このようなビニル系共重合体は、ランダム共重合体でもよく、ブロック共重合体でもよい。ビニル系重合体(II)を重合する際に使用されるビニル系モノマーとしては特に限定され

ず、上述したものが挙げられる。例えば、ビニル系重合体(II)が(メタ)アクリル系重合体である場合には、(メタ)アクリル系モノマー为好ましい。より好ましくは、アクリル系モノマーであり、さらに好ましくは、炭化水素基をエステル部に有するアクリル酸エステル系モノマーである。一方、その他のビニル系モノマーとしては特に限定されず、ビニル系重合体(II)を重合する際に使用されるモノマー以外のビニル系モノマーや、ポリエーテル構造を有するビニル系モノマーが挙げられる。特に、ポリエーテル構造を有するビニル系モノマー为好ましい。

【0061】上記ポリエーテル構造としては特に限定されないが、ポリエーテル系重合体(I)との相溶性をより良くするために、ポリエーテル系重合体(I)の繰り返し単位と同じ繰り返し単位からなるものが好ましい。例えば、ポリエーテル系重合体(I)の主鎖が本質的にポリプロピレンオキシドである場合、上記ポリエーテル構造は、本質的にポリプロピレンオキシドからなることが好ましい。また、各ポリエーテル構造中のオキシアルキレン単位の繰り返し数は、1分子に含まれるポリエーテル構造の平均個数により大きく異なるが、通常2～20個であり、合成の容易さから、2～10個为好ましい。さらに、ポリエーテル構造の末端は、水酸基のままでもよいし、低級アルキル基で封止されていてもよい。相溶性の観点から、低級アルキル基で封止したものが好ましい。ポリエーテル構造を有するビニル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものをを用いることができるが、ビニル系重合体(II)を構成するモノマーと同種類のモノマーがより好ましい。例えば、ビニル系重合体(II)が(メタ)アクリル系重合体である場合には、ポリエーテル構造を有する(メタ)アクリル系モノマー为好適である。このようなポリエーテル構造を有する(メタ)アクリル系モノマーとしては、入手の容易さから、(メタ)アクリル酸エステルのエステル部分にポリエーテル構造を有するものが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルのエステル部分にポリエーテル構造を有するものである。例えば、アクリル酸のエチレンオキサイド付加物や、アクリル酸のプロピレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【0062】相溶化剤(III)において、ビニル系重合体(II)を重合する際に使用されるビニル系モノマーと、ポリエーテル構造を有するビニル系モノマーとの使用量は、ポリエーテル系重合体(I)とビニル系重合体(II)の割合や、ポリエーテル構造の種類に応じて大きく異なる。一般的には、それぞれ、相溶化剤(III)を構成するモノマーの全モル数のうち、1～99%であることが好ましく、5%～95%がより好ましい。相溶化剤(III)において、ビニル系重合体(II)を重合する際に使用されるビニル系モノマーと、ポリエーテル構造を有するビニル系モノマーとのモル比として

は特に限定されないが、通常、1:100~100:1であり、好ましくは1:20~20:1であり、より好ましくは1:10~10:1である。ポリエーテル系重合体(1)の含量が多い場合には、ポリエーテル構造を有するビニル系モノマーのモル比を多くすることが好ましい。本発明の相溶化剤(III)の数平均分子量は特に制限はないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した場合、500~50000の範囲にあるのが好ましく、1000~10000の範囲にあることがより好ましい。分子量が小さいと相溶化剤としての効果を発揮しないことがあり、また分子量が大きいと高粘度のため取り扱いが困難になることがある。本発明の相溶化剤(III)の合成法は特に限定はされず、フリーラジカル重合法であってもよいし、制御ラジカル重合であってもよい。しかし、得られる硬化性組成物の各種特性という観点から、制御ラジカル重合が好ましく、リビングラジカル重合がより好ましく、原子移動ラジカル重合がさらに好ましい。

<<相溶化剤(IV)>>本発明における(IV)成分である相溶化剤は、ポリエーテル系重合体(1)とビニル系重合体(II)を相溶させるために加えられる成分であり、重合体でない有機化合物、ビニル系以外のモノマーを重合して得られる重合体、及び、単一のビニル系モノマーを重合して得られる重合体、からなる群より選択される少なくとも1つの化合物である。

【0063】重合体でない有機化合物としては特に限定されないが、例えば、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジバート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシル等の非芳香族二塩基酸エステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル等の脂肪族エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；トリメリット酸エステル類等が挙げられる。

【0064】ビニル系以外のモノマーを重合して得られる重合体としては特に限定されないが、塩素化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル、等の炭化水素系油；プロセスオイル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールとこれらポリエーテルポリオールの水酸基をエステル基、エーテル基などに変換した誘導体等のポリエーテル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤類；セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸等の2塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコ

ール、ジプロピレングリコール等の2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤類等が挙げられる。単一のビニル系モノマーを重合して得られる重合体としては特に限定されないが、ポリスチレンやポリ- α -メチルスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロブレン；アクリル系可塑剤を始めとするビニル系モノマーを種々の方法で重合して得られるビニル系重合体等が挙げられる。上述のアクリル系可塑剤としては特に限定されないが、従来からの溶液重合で得られるものや、無溶剤型アクリルポリマー等を挙げる事ができる。後者のアクリル系可塑剤は溶剤や連鎖移動剤を使用せず高温連続重合法(USP4414370、特開昭59-6207、特公平5-58005、特開平1-313522、USP5010166)にて作製されるため本発明の目的にはより好ましい。その例としては特に限定されないが東亜合成UPシリーズ等が挙げられる(工業材料1999年10月号参照)。

【0065】なお、単一のビニル系モノマーを重合して得られる重合体を相溶化剤として使用する場合、相溶性を考慮すると分子量は特に限定されないが、3000以下であることが好ましい。その主鎖は特に限定されないが、ポリオレフィンであることが好ましい。また、ポリオキシアルキレンであることも好ましく、ポリプロピレンオキサイドであることがより好ましい。

【0066】相溶化剤(IV)の含有量は、ポリエーテル系重合体(1)とビニル系重合体(II)の合計100重量部に対して、1~200重量部であることが好ましく、5~150重量部であることがより好ましく、10~100重量部であることが特に好ましい。

<<硬化性組成物>>本発明の硬化性組成物においては、各架橋性官能基に応じて、硬化触媒や硬化剤が必要になるものがある。また、目的とする物性に応じて、各種の配合剤を添加しても構わない。

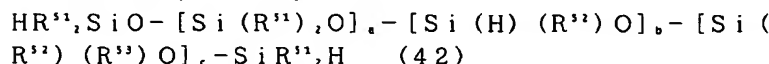
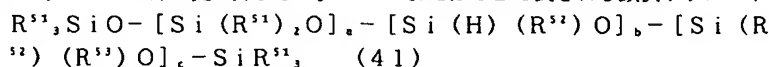
<硬化触媒・硬化剤>

架橋性シリル基の場合

架橋性シリル基を有する重合体は、従来公知の各種縮合触媒の存在下、あるいは非存在下にシロキサン結合を形成することにより架橋、硬化する。硬化物の性状としては、重合体の分子量と主鎖骨格に応じて、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。このような縮合触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫フタレート、ジブチル錫ビスアセチルアセトナート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジエチルヘキサノレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジメチルマレート、ジブチル錫ジエチルマレート、ジブチル錫ジブチルマレート、ジブチル錫ジイソクチルマレート、ジブチル錫ジトリデシルマレート、ジブチル錫ジベンジルマレート、ジブチル錫マレエート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジステアレー

ト、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジエチルマレート、ジオクチル錫ジイソオクチルマレート、ジブチル錫ジメトキシド、ジブチル錫ビスノニルフェノキシド、ジブチル錫オキシド等の4価のスズ化合物類；オクチル酸錫、ナフテン酸錫、ステアリン酸錫等の2価のスズ化合物類；テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類；アルミニウムトリセチルアセトナート、アルミニウムトリセチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）ウンデセン-7（DBU）等のアミン系化合物、あるいはこれらのアミン系化合物のカルボン酸等との塩；ラウリルアミンとオクチル酸錫の反応物あるいは混合物のようなアミン系化合物と有機錫化合物との反応物および混合物；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物；γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（β-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するシランカップリング剤；等のシラノール縮合触媒、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒等の公知のシラノール縮合触媒等が例示できる。

【0067】これらの触媒は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。この縮合触媒の配合量は、架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体（I1）100部（重量部、以下同じ）に対して0.1～20部程度が好ましく、1～10部が更に好ましい。＊

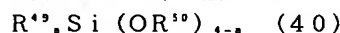


（式中、 R^{11} および R^{12} は炭素数1～6のアルキル基、または、フェニル基、 R^{13} は炭素数1～10のアルキル基またはアラルキル基を示す。 a は $0 \leq a \leq 100$ 、 b は $2 \leq b \leq 100$ 、 c は $0 \leq c \leq 100$ を満たす整数を示す。）

一般式43で表される環状シロキサン；

【0068】

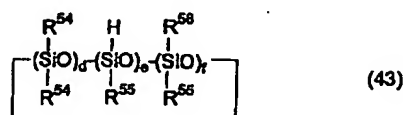
＊シラノール縮合触媒の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることがあり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、シラノール縮合触媒の配合量がこの範囲を上回ると硬化時に局部的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られ難くなるほか、ポットライフが短くなり過ぎ、作業性の点からも好ましくない。本発明の硬化性組成物においては、縮合触媒の活性をより高めるために、一般式40



（式中、 R^{10} および R^{10} は、それぞれ独立に、炭素数1～20の置換あるいは非置換の炭化水素基である。さらに、 a は0、1、2、3のいずれかである。）で示されるシラノール基をもたないケイ素化合物を添加しても構わない。前記ケイ素化合物としては、限定はされないが、フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン等の一般式（40）中の R^{10} が、炭素数6～20のアリール基であるものが、組成物の硬化反応を加速する効果が大きいために好ましい。特に、ジフェニルジメトキシシランやジフェニルジエトキシシランは、低コストであり、入手が容易であるために最も好ましい。このケイ素化合物の配合量は、架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体（I1）100部に対して0.01～20部程度が好ましく、0.1～10部が更に好ましい。ケイ素化合物の配合量がこの範囲を下回ると硬化反応を加速する効果が小さくなる場合がある。一方、ケイ素化合物の配合量がこの範囲を上回ると、硬化物の硬度や引張強度が低下することがある。

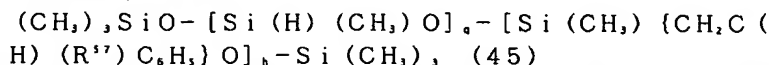
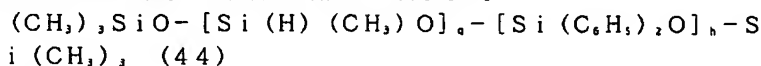
アルケニル基の場合

アルケニル基を用いて架橋させる場合は、限定はされないが、ヒドロシリル基含有化合物を硬化剤とし、ヒドロシリル化触媒を用いてヒドロシリル化反応により架橋させることが好ましい。ヒドロシリル基含有化合物としては、アルケニル基を有する重合体と架橋により硬化できるヒドロシリル基含有化合物であれば特に制限はなく、各種のものをを用いることができる。例えば、一般式41または42で表される鎖状ポリシロキサン；



50 （式中、 R^{14} および R^{15} は炭素数1～6のアルキル基、

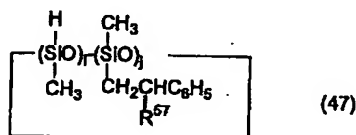
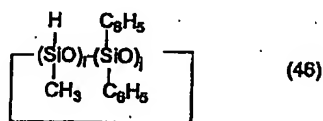
または、フェニル基、 R^{16} は炭素数1~10のアルキル基またはアラルキル基を示す。 d は $0 \leq d \leq 8$ 、 e は $2 \leq e \leq 10$ 、 f は $0 \leq f \leq 8$ の整数を表し、かつ $3 \leq d + e + f \leq 10$ を満たす。)等の化合物を用いることができる。これらは単独で用いても2種以上を混合して用*



(式中、 R^{17} は水素またはメチル基を示す。 g は $2 \leq g \leq 100$ 、 h は $0 \leq h \leq 100$ の整数を示す。 C_6H_5 はフェニル基を示す。)

[0069]

[化8]



(式中、 R^{17} は水素、またはメチル基を示す。 i は $2 \leq i \leq 10$ 、 j は $0 \leq j \leq 8$ 、かつ $3 \leq i + j \leq 10$ を満たす整数を示す。 C_6H_5 はフェニル基を示す。)

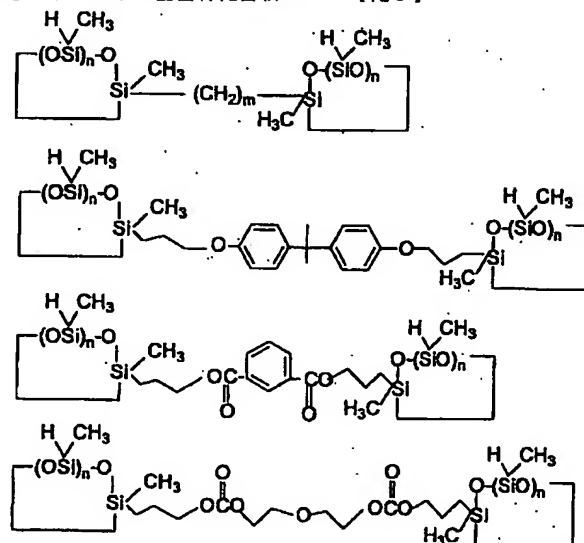
ヒドロシリル基含有化合物としてはさらに、分子中に2個以上のアルケニル基を有する低分子化合物に対し、一般式41から47に表されるヒドロシリル基含有化合物※

＊いてもかまわない。これらのシロキサンの中でも(メタ)アクリル系重合体との相溶性の観点から、フェニル基を有する下記一般式44、45で表される鎖状シロキサンや、一般式46、47で表される環状シロキサンが好ましい。

10※を、反応後にも一部のヒドロシリル基が残るようにして付加反応させて得られる化合物を用いることもできる。分子中に2個以上のアルケニル基を有する化合物としては、各種のものを用いることができる。例示するならば、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン等の炭化水素系化合物、O,O'-ジアリルビスフェノールA、3,3'-ジアリルビスフェノールA等のエーテル系化合物、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメリテート、テトラアリルピロメリテート等のエステル系化合物、ジエチレングリコールジアリルカーボネート等のカーボネート系化合物が挙げられる。上記一般式41から47に示した過剰量のヒドロシリル基含有化合物に対し、ヒドロシリル化触媒の存在下、上に挙げたアルケニル基含有化合物をゆっくり滴下することにより該化合物を得ることができる。このような化合物のうち、原料の入手容易性、過剰に用いたシロキサンの除去のしやすさ、さらには(1)成分の重合体への相溶性を考慮して、下記のものが好ましい。

[0070]

[化9]



(n は2~4の整数、 m は5~10の整数)

重合体と硬化剤は任意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、アルケニル基とヒドロシリル基のモル比が5～0.2の範囲にあることが好ましく、さらに、2.5～0.4であることが特に好ましい。モル比が5以上になると硬化が不十分でべとつきのある強度の小さい硬化物しか得られず、また、0.2より小さいと、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が大量に残るので、クラック、ポイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られない。重合体と硬化剤との硬化反応は、2成分を混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒を添加することができる。このようなヒドロシリル化触媒としては特に限定されず、例えば、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。ラジカル開始剤としては特に限定されず、例えば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、 α , α' -ビス(*t*-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、*m*-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド、過安息香酸-*t*-ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1,1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等を挙げることができる。また、遷移金属触媒としても特に限定されず、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。触媒量としては特に制限はないが、ビニル系重合体(11)のアルケニル基1molに対し、 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ molの範囲で用いるのが良く、好ましくは $10^{-1} \sim 10^{-6}$ molの範囲で用いるのがよい。 10^{-8} molより少ないと硬化が十分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は高価であるので 10^{-1} mol以上用いないのが好ましい。硬化温度については特に制限はないが、一般に0℃～200℃、好ましくは30℃～150℃、さらに好ましくは80℃～150℃で硬化させる

のがよい。

水酸基の場合

本発明の水酸基を有する重合体は、水酸基と反応し得る官能基を2個以上有する化合物を硬化剤として用いることにより、均一に硬化する。硬化剤の具体例としては、例えば、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多価イソシアネート化合物、メチロール化メラミンおよびそのアルキルエーテル化物または低縮合物等のアミノプラスト樹脂、多官能カルボン酸およびそのハロゲン化物等が挙げられる。これらの硬化剤を使用して硬化物を作成する際には、それぞれ適当な硬化触媒を使用することができる。

アミノ基の場合

本発明のアミノ基を有する重合体は、アミノ基と反応し得る官能基を2個以上有する化合物を硬化剤として用いることにより、均一に硬化する。硬化剤の具体例としては、例えば、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多価イソシアネート化合物、メチロール化メラミンおよびそのアルキルエーテル化物または低縮合物等のアミノプラスト樹脂、多官能カルボン酸およびそのハロゲン化物等が挙げられる。これらの硬化剤を使用して硬化物を作成する際には、それぞれ適当な硬化触媒を使用することができる。

エポキシ基の場合

本発明のエポキシ基を有する重合体の硬化剤としては特に限定されないが、例えば、脂肪族アミン類、脂環族アミン類、芳香族アミン類；酸無水物；ポリアミド；イミダゾール類；アミンイミド；ユリア；メラミンとその誘導体；ポリアミンの塩；フェノール樹脂；ポリメルカプタン、ポリスルフィド；芳香族ジアゾニウム塩、ジアリルヨードニウム塩、トリアリルスルホニウム塩、トリアリルセレンニウム塩等の光・紫外線硬化剤等が用いられる。

重合性の炭素-炭素二重結合の場合

重合性の炭素-炭素二重結合を有する重合体は、その重合性の炭素-炭素二重結合の重合反応により架橋させることができる。架橋の方法としては、活性エネルギー線硬化するもの、あるいは、熱で硬化するものが挙げられる。活性エネルギー線硬化性組成物においては、光重合開始剤が光ラジカル開始剤、あるいは、光アニオン開始剤であることが好ましい。熱硬化性組成物においては、熱重合開始剤が、アゾ系開始剤、過酸化物、過硫酸物、及びレドックス開始剤からなる群より選択されるものであるが好ましい。以下に詳細にこれらの架橋反応について説明する。重合性の炭素-炭素二重結合を有する重合体を架橋させる場合には、その目的に応じて、重合性のモノマー及び／又はオリゴマーや各種添加剤を併用しても構わない。重合性のモノマー及び／又はオリゴマーとしては、ラジカル重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマー、あるいはアニオン重合性の基を持つモノ

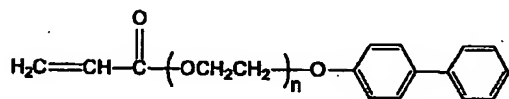
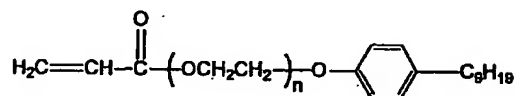
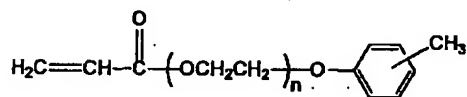
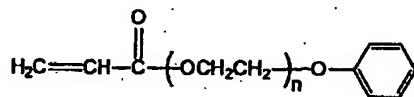
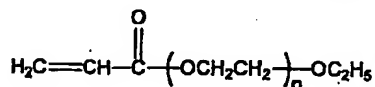
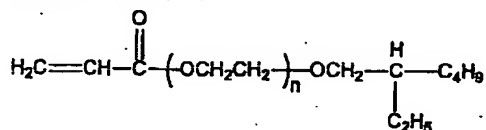
ノマー及び／又はオリゴマーが好ましい。ラジカル重合性の基としては、(メタ)アクリル基等のアクリル官能性基、スチレン基、アクリロニトリル基、ビニルエステル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、塩化ビニル基等が挙げられる。なかでも、本発明の重合体と類似する(メタ)アクリル基を持つものが好ましい。アニオン重合性の基としては、(メタ)アクリル基、スチレン基、アクリロニトリル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、等が挙げられる。なかでも、アクリル官能性基を持つものが好ましい。

【0071】上記のモノマーの具体例としては、(メ

*タ)アクリレート系モノマー、環状アクリレート、N-ビニルピロリドン、スチレン系モノマー、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、アクリルアミド系モノマー、共役ジエン系モノマー、ビニルケトン系モノマーなどが挙げられる。(メタ)アクリレート系モノマーとしては、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸イソノニルや下式の化合物などを挙げるができる。

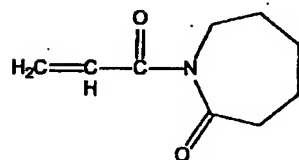
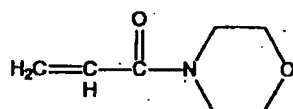
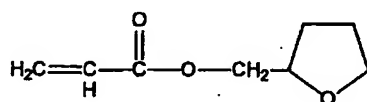
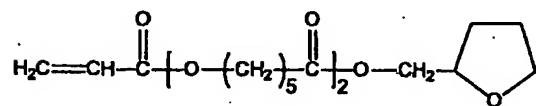
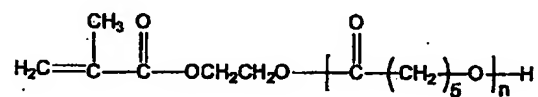
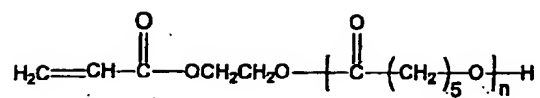
【0072】

【化10】



【0073】

【化11】

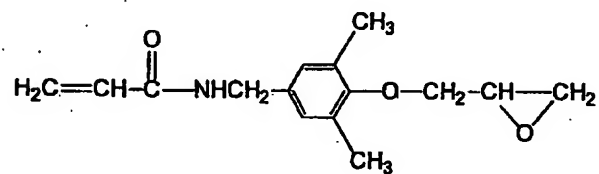
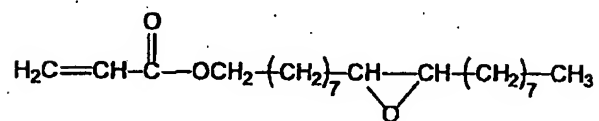
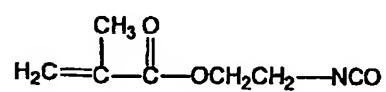
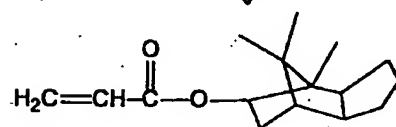
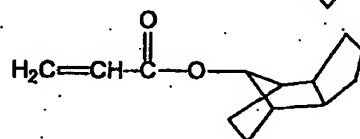
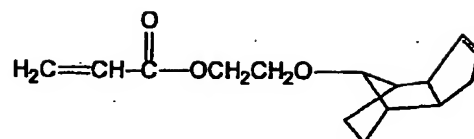


[0074]

[化12]

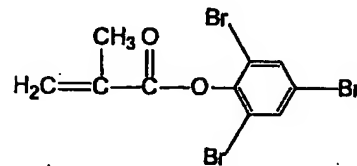
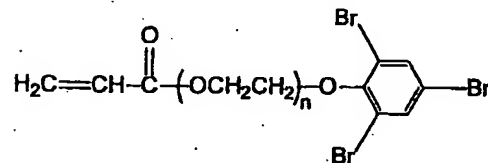
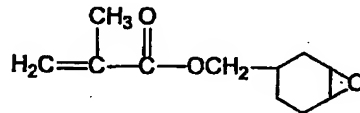
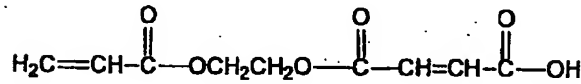
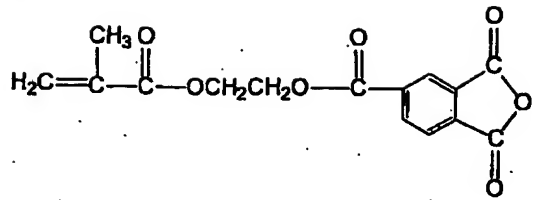
57

58



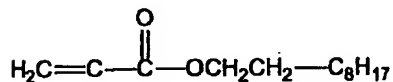
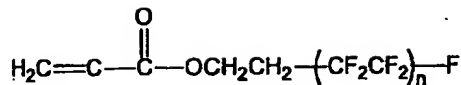
[0075]

[化13]



【0076】

【化14】



スチレン系モノマーとしてはスチレン、 α -メチルスチレン等が、アクリルアミド系モノマーとしてはアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド等が、共役ジエン系モノマーとしてはブタジエン、イソプレン等が、ビニルケトン系モノマーとしてはメチルビニルケトン等が挙げられる。多官能モノマーとしては、ネオペンチルグリコールポリブロキシジアクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリアクリレート、ビスフェノールFポリエトキシジアクリレート、ビスフェノールAポリエトキシジアクリレート、ジペンタエリスリトールポリヘキサノリドヘキサクリレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートポリヘキサノリドトリア

クリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート2-(2-アクリロイルオキシ-1,1-ジメチル)-5-エチル-5-アクリロイルオキシメチル-1,3-ジオキサン、テトラブロモビスフェノールAジエトキシジアクリレート、4,4-ジメチルカプトジフェニルサルファイドジメタクリレート、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等が挙げられる。

【0077】オリゴマーとしては、ビスフェノールA型エポキシアクリレート樹脂、フェノールノボラック型エポキシアクリレート樹脂、クレゾールノボラック型エポキシアクリレート樹脂等のエポキシアクリレート系樹脂、COOH基変性エポキシアクリレート系樹脂、ポリオール(ポリテトラメチレングリコール、エチレングリコールとアジピン酸のポリエステルジオール、 ϵ -カプロラクトン変性ポリエステルジオール、ポリブロビレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリカーボネートジオール、水酸基末端水添ポリイソブレン、水酸基末端ポリブタジエン、水酸基末端ポリイソブチレン等)と有機イソシアネート(トリレンジイソシアネート、イソホレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシア

ネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等)から得られたウレタン樹脂を水酸基含有(メタ)アクリレート(ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等)を反応させて得られたウレタンアクリレート系樹脂、上記ポリオールにエステル結合を介して(メタ)アクリル基を導入した樹脂、ポリエステルアクリレート系樹脂等が挙げられる。これらのモノマー及びオリゴマーは、用いられる開始剤及び硬化条件により選択される。また、アクリル官能性基を有するモノマー及び/又はオリゴマーの数平均分子量は、2000以下であることが好ましく、1000以下であることが、相溶性が良好であるという理由からさらに好ましい。重合性の炭素-炭素二重結合を有する重合体の架橋の方法としては、UVや電子線などの活性エネルギー線によることが好ましい。活性エネルギー線により架橋させる場合には、光重合開始剤を含有することが好ましい。

【0078】本発明に用いられる光重合開始剤としては特に制限はないが、光ラジカル開始剤と光アニオン開始剤が好ましく、特に光ラジカル開始剤が好ましい。例えば、アセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、キサントール、フルオレイン、ベンズアルデヒド、アンスラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、3-ベンチルアセトフェノン、4-メトキシアセトフェン、3-プロモアセトフェノン、4-アリルアセトフェノン、p-ジアセチルベンゼン、3-メトキシベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-クロロ-4'-ベンジルベンゾフェノン、3-クロロキサントール、3,9-ジクロロキサントール、3-クロロ-8-ノニルキサントール、ベンゾイル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、ベンジルメトキシケタール、2-クロロチオキサントール等が挙げられる。これらの開始剤は単独でも、他の化合物と組み合わせても良い。具体的には、ジエタノールメチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミンとの組み合わせ、更にこれにジフェニルヨードニウムクロリドなどのヨードニウム塩と組み合わせたもの、メチレンブルーなどの色素及びアミンと組み合わせたものが挙げられる。また、近赤外光重合開始剤として、近赤外光吸収性陽イオン染料を使用しても構わない。近赤外光吸収性陽イオン染料としては、650~1500nmの領域の光エネルギーで励起する、例えば特開平3-111402号、特開平5-194619号公報等に開示されている近赤外光吸収性陽イオン染料-ボレート陰イオン錯体などを用いるのが好ましく、ホウ素

系増感剤を併用することがさらに好ましい。光重合開始剤の添加量は系をわずかに光官能化するだけでよいので、特に制限はないが、この組成物の重合体100部に対して、0.001~10重量部が好ましい。

【0079】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させる方法は特に限定されないが、その光重合開始剤開始剤の性質に応じて、高圧水銀灯、低圧水銀灯、電子線照射装置、ハロゲンランプ、発光ダイオード、半導体レーザー等による光及び電子線の照射が挙げられる。また、重合性の炭素-炭素二重結合を有する重合体の架橋の方法としては、熱によることが好ましい。活性エネルギー線により架橋させる場合には、熱重合開始剤を含有することが好ましい。本発明に用いられる熱重合開始剤としては特に制限はないが、アゾ系開始剤、過酸化物、過硫酸酸、及びレドックス開始剤が含まれる。適切なアゾ系開始剤としては、限定されるわけではないが、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)(VAZO 33)、2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩(VAZO 50)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(VAZO 52)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(VAZO 64)、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル(VAZO 67)、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサニルカルボニトリル)(VAZO 88)(全てDuPont Chemicalから入手可能)、2,2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、及び2,2'-アゾビス(メチルイソブチレート)(V-601)(和光純薬より入手可能)等が挙げられる。適切な過酸化物開始剤としては、限定されるわけではないが、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化デカノイル、ジセチルパーオキシジカーボネート、ジ(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(Perkadox 16S)(Akzo Nobelから入手可能)、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシビバレート(Lupersol 11)(Elf Atochemから入手可能)、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(Trigonox 21-C50)(Akzo Nobelから入手可能)、及び過酸化ジクミル等が挙げられる。

【0080】適切な過硫酸塩開始剤としては、限定されるわけではないが、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、及び過硫酸アンモニウムが挙げられる。適切なレドックス(酸化還元)開始剤としては、限定されるわけではないが、上記過硫酸塩開始剤のメタ亜硫酸水素ナトリウム及び亜硫酸水素ナトリウムのような還元剤との組み合わせ;有機過酸化物と第3級アミンに基づく系、例えば過酸化ベンゾイルとジメチルアニリンに基づく系;並びに有機ヒドロパーオキシドと遷移金属に基づく系、例

えばクメンヒドロパーオキシドとコバルトナフテートに基づく系等が挙げられる。他の開始剤としては、限定されるわけではないが、テトラフェニル1, 1, 2, 2-エタンジオールのようなビナコール等が挙げられる。好ましい熱ラジカル開始剤としては、アゾ系開始剤及び過酸化系開始剤からなる群から選ばれる。更に好ましいものは、2, 2'-アゾビス(メチルイソブチレート)、t-ブチルパーオキシビバレート、及びジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、並びにこれらの混合物である。本発明に用いられる熱開始剤は触媒的に有効な量で存在し、このような量は、限定はされないが、典型的には、本発明の少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有する重合体及び他に添加されるモノマー及びオリゴマー混合物の合計量を100重量部とした場合に約0.01~5重量部、より好ましくは約0.025~2重量部である。開始剤の混合物が使用される場合には、開始剤の混合物の合計量は、あたかもただ1種の開始剤が使用されるかのような量である。本発明の熱硬化性組成物を硬化させる方法は特に限定されないが、その温度は、使用する熱開始剤、重合体(11)及び添加される化合物等の種類により異なるが、通常50℃~250℃の範囲内が好ましく、70℃~200℃の範囲内がより好ましい。硬化時間は、使用する重合開始剤、単量体、溶媒、反応温度等により異なるが、通常1分~10時間の範囲内である。

<接着性付与剤>本発明の組成物には、シランカップリング剤や、シランカップリング剤以外の接着性付与剤を添加することができる。接着性付与剤を添加すると、外力により目地幅等が変動することによって、シーリング材がサイディングボード等の被着体から剥離する危険性をより低減することができる。また、場合によっては接着性向上の為に用いるプライマーの使用の必要性がなくなり、施工作業の簡略化が期待される。シランカップリング剤の具体例としては、γ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類；γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジルγ-アミノプロピルトリエトキシシラン等の

アミノ基含有シラン類；γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類；γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類；β-カルボキシエチルトリエトキシシラン、β-カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-β-(カルボキシメチル)アミノエチルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類；γ-クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類；トリス(トリメトキシシリル)イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類等を挙げることができる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。

【0081】本発明に用いるシランカップリング剤は、通常、ポリエーテル系重合体(1)とビニル系重合体(11)100部に対し、0.1~20部の範囲で使用される。特に、0.5~10部の範囲で使用するのが好ましい。添加量が多すぎると硬化性組成物を硬化させた硬化物のゴム弾性がなくなり、シーリング材としての機能を果たさなくなることがある。なお、後述する2成分型に添加する場合には、2成分の両方に添加された合計量が上記の範囲内になるようにするのが好ましい。本発明の硬化性組成物に添加されるシランカップリング剤の効果は、各種被着体、すなわち、ガラス、アルミニウム、ステンレス、亜鉛、銅、モルタルなどの無機基材や、塩ビ、アクリル、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネートなどの有機基材に用いた場合、ノンプライマー条件またはプライマー処理条件下で、著しい接着性改善効果を示す。ノンプライマー条件下で使用した場合には、各種被着体に対する接着性を改善する効果が特に顕著である。シランカップリング剤以外の具体例としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硫黄、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等が挙げられる。上記接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。これら接着性付与剤は添加

することにより被着体に対する接着性を改善することができる。

<可塑剤>本発明の硬化性組成物には、各種可塑剤が必要に応じて用いられる。可塑剤としては特に限定されないが、物性の調整、性状の調節等の目的により、例えば、ジブチルフタレート、ジヘブチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジベート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシル等の非芳香族二塩基酸エステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル等の脂肪酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；トリメリット酸エステル類；ポリスチレンやポリ- α -メチルスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロブレン；塩素化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル、等の炭化水素系油；プロセスオイル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールとこれらポリエーテルポリオールの水酸基をエステル基、エーテル基などに交換した誘導体等のポリエーテル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤類；セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸等の2塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等の2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤類；アクリル系可塑剤を始めとするビニル系モノマーを種々の方法で重合して得られるビニル系重合体類等を単独、または2種以上混合して使用することができるが、必ずしも必要とするものではない。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

【0082】上述のアクリル系可塑剤としては特に限定されないが、従来からの溶液重合で得られるものや、無溶剤型アクリルポリマー等を挙げることができる。後者のアクリル系可塑剤は溶剤や連鎖移動剤を使用せず高温連続重合法(USP4414370、特開昭59-6207、特公平5-58005、特開平1-313522、USP5010166)にて作製されるため本発明の目的にはより好ましい。その例としては特に限定されないが東亜合成品UPシリーズ等が挙げられる(工業材料1999年10月号参照)。可塑剤を用いる場合の使用量は、限定されないが、ポリエーテル系重合体(I)とビニル系重合体(II)の合計100重量部に対して5~150重量部、好ましくは10~120重量部、さらに好ましくは20~100重量部である。5重量部未

満では可塑剤としての効果が発現しなくなり、150重量部を越えると硬化物の機械強度が不足する。

<充填材>本発明の硬化性組成物には、各種充填材が必要に応じて用いられる。充填材としては、特に限定されないが、木粉、バルブ、木綿チップ、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、ケイソウ土、白土、フュームドシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラックのような補強性充填材；重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、亜鉛末およびシラスバルーンなどのような充填材；石綿、ガラス繊維およびフィラメントのような繊維状充填材等が挙げられる。これら充填材のうちでは沈降性シリカ、フュームドシリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイト、カーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルクなどが好ましい。特に、これら充填材で強度の高い硬化物を得たい場合には、主にフュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、結晶性シリカ、溶融シリカ、焼成クレー、クレーおよび活性亜鉛華などから選ばれる充填材を添加できる。

【0083】また、低強度で伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛およびシラスバルーンなどから選ばれる充填材を添加できる。なお、一般的に、炭酸カルシウムは、比表面積が小さいと、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがある。比表面積の値が大きいくほど、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果はより大きくなる。更に、炭酸カルシウムは、表面処理剤を用いて表面処理を施してある方がより好ましい。表面処理炭酸カルシウムを用いた場合、表面処理していない炭酸カルシウムを用いた場合に比較して、本発明の組成物の作業性を改善し、該硬化性組成物の接着性と耐候接着性の改善効果がより向上すると考えられる。前記の表面処理剤としては脂肪酸、脂肪酸石鹸、脂肪酸エステル等の有機物や各種界面活性剤、および、シランカップリング剤やチタネートカップリング剤等の各種カップリング剤が用いられている。具体例としては、以下に限定されるものではないが、カブロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、バルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸等の脂肪酸と、それら脂肪酸のナトリウム、カリウム等の塩、そして、それら脂肪酸のアルキルエステルが挙げられる。界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルや長鎖アルコ

ール硫酸エステル等と、それらのナトリウム塩、カリウム塩等の硫酸エステル型陰イオン界面活性剤、またアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、パラフィンスルホン酸、 α -オレフィンスルホン酸、アルキルスルホコハク酸等と、それらのナトリウム塩、カリウム塩等のスルホン酸型陰イオン界面活性剤等が挙げられる。この表面処理剤の処理量は、炭酸カルシウムに対して、0.1~20重量%の範囲で処理するのが好ましく、1~5重量%の範囲で処理するのがより好ましい。処理量が0.1重量%未満の場合には、作業性、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがあり、20重量%を越えると、該硬化性組成物の貯蔵安定性が低下することがある。

<添加量>充填材を用いる場合の添加量は、ポリエーテル系重合体(I)とビニル系重合体(II)の合計100重量部に対して、充填材を5~1000重量部の範囲で使用するのが好ましく、20~500重量部の範囲で使用するのがより好ましく、40~300重量部の範囲で使用するのが特に好ましい。配合量が5重量部未満の場合には、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがあり、1000重量部を越えると該硬化性組成物の作業性が低下することがある。充填材は単独で使用しても良いし、2種以上併用しても良い。

<物性調整剤>本発明の硬化性組成物には、必要に応じて生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤を添加しても良い。物性調整剤としては特に限定されないが、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等の官能基を有するアルコキシシラン類；シリコンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げられる。前記物性調整剤を用いることにより、本発明の組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、硬度を下げ、伸びを出したりし得る。上記物性調整剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

<チクソ性付与剤(垂れ防止剤)>本発明の硬化性組成物には、必要に応じて垂れを防止し、作業性を良くするためにチクソ性付与剤(垂れ防止剤)を添加しても良い。また、垂れ防止剤としては特に限定されないが、例

えば、ポリアミドワックス類；水添ヒマシ油やその誘導体類；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹸類等が挙げられる。これらチクソ性付与剤(垂れ防止剤)は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

その他の添加剤

本発明の硬化性組成物には、硬化性組成物又は硬化物の諸物性の調整を目的として、必要に応じて各種添加剤が添加してもよい。このような添加物の例としては、たとえば、難燃剤、硬化性調整剤、老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、リン系過酸化分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、防カビ剤、防錆剤、光硬化性樹脂などがあげられる。これらの各種添加剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。このような添加物の具体例は、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号の各明細書などに記載されている。本発明の硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空気中の湿気により硬化する1成分型として調製することも可能であり、硬化剤として別途硬化触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を配合しておき、該配合材と重合体組成物を使用前に混合する2成分型として調製することもできる。2成分型にすると、2成分の混合時に着色剤を添加することができ、例えば、サイディングボードの色に合わせたシーリング材を提供する際に、限られた在庫で豊富な色揃えをすることが可能となるなど、市場から要望されている多色化対応が容易となり、低層建物用等により好ましい。着色剤は、例えば顔料と可塑剤、場合によっては充填材を混合しペースト化したものを用いると作業し易い。また、更に2成分の混合時に遅延剤を添加することにより硬化速度を作業現場にて微調整することができる。

<<硬化物>>充填材等を添加せずに、本発明におけるポリエーテル系重合体(I)、ビニル系重合体(II)及び相溶化剤(IV)を含む硬化性組成物を硬化させた100 μ m厚以下の硬化物が、サンシャインウエザーメーター試験で20時間以上の耐候性を示すことが好ましい。

【0084】なお、本発明における100 μ m厚以下による硬化物の耐候性判断は、その硬化物の表面を目視で観察することによる。例えばその耐候性が20時間以上を示すとは、ポリマーの溶出による表面の波打ちや消失、あるいは亀裂、(着色品の場合の)色落ち、白化(チョーキング)等による変化を受けずに初期の良好な表面状態を20時間以上維持することを意味する。

【0085】また、本発明における耐候性の試験とは、JIS A 1415のWS型による試験を指す。

<用途>本発明の硬化性組成物は、限定はされないが、建築用弾性シーリング材や複層ガラス用シーリング材等

のシーリング材、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、粘着剤、接着剤、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、コーティング材、発泡体、電気電子用ポッティング剤、フィルム、ガasket、注型材料、各種成形材料、および、網入りガラスや合わせガラス端面（切断部）の防錆・防水用封止材等の様々な用途に利用可能である。

【0086】

【実施例】以下に、本発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。下記実施例および比較例中「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を表す。下記実施例中、「数平均分子量」および「分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、GPCカラムとしてポリスチレン架橋ゲルを充填したもの（shodex GPC K-804；昭和電工（株）製）、GPC溶媒としてクロロホルムを用いた。

【0087】（合成例1）

末端に架橋性シリル基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル/アクリル酸ステアリル）共重合体の合成

2Lフラスコに臭化第一銅8.39g（58.5mmol）、アセトニトリル112mLを仕込み、窒素気流下70℃で20分間加熱撹拌した。これに2,5-ジブロモアジピン酸ジエチル17.6g（48.8mmol）、アクリル酸ブチル996mL（6.94mol）、アクリル酸ステアリル279g（0.858mol）を加え、さらに70℃で40分間加熱撹拌した。これにペンタメチルジエチレントリアミン（以後トリアミンと称す）0.41mL（1.95mmol）を加えて反応を開始した。引き続き70℃で加熱撹拌を続け、トリアミンを2.05mL（9.75mmol）を追加した。反応開始から330分後1,7-オクタジエン288mL（1.95mol）、トリアミン4.1mL（19.5mmol）添加し、引き続き70℃で加熱撹拌を続け、反応開始から570分後加熱を停止した。反応溶液をトルエンで希釈してろ過し、ろ液を減圧加熱処理することで重合体[1]を得た。得られた重合体[1]の数平均分子量はGPC測定（移動相クロロホルム、ポリスチレン換算）で28800、分子量分布1.33であり、また¹H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりのアルケニル基の個数は2.9個であった。窒素雰囲気下、2Lフラスコに上記で得た重合体、酢酸カリウム17.2g（0.175mol）、DMAc700mLを仕込み、100℃で10時間加熱撹拌した。反応溶液から減圧加熱してDMAcを除去し、トルエンを加えてろ過した。ろ液を減圧加熱して揮発分を除去して2Lフラスコにしこみ、吸着剤（100g、協和化学製、キョーワード500SNとキョーワード700SNの1対1

混合物）を加えて窒素気流下130℃で9時間加熱撹拌した。トルエンで希釈して吸着剤を濾過により除去した後、ろ液のトルエンを減圧留去することにより重合体[2]を得た。1L耐圧反応容器に重合体[2]（700g）、ジメトキシメチルヒドロシラン（26.1mL、0.212mol）、オルトギ酸メチル（7.71mL、0.0705mol）、および0価白金の1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン錯体を仕込んだ。ただし、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対してモル比で9×10⁻³当量とした。混合物を100℃で195分加熱撹拌した。混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端重合体（重合体[3]）を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により35900、分子量分布は1.9であった。重合体1分子あたりに導入された平均のシリル基の数を¹H-NMR分析により求めたところ、2.1個であった。

【0088】（合成例2）

末端に架橋性シリル基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）合成

2Lフラスコに臭化第一銅8.39g（58.5mmol）、アセトニトリル112mLを仕込み、窒素気流下70℃で30分間加熱撹拌した。これに2,5-ジブロモアジピン酸ジエチル17.6g（48.8mmol）、アクリル酸ブチル224mL（1.56mol）を加え、さらに70℃で45分間加熱撹拌した。これにペンタメチルジエチレントリアミン（以後トリアミンと称す）0.41mL（1.95mmol）を加えて反応を開始した。引き続き70℃で加熱撹拌を続け、反応開始後80分から断続的にアクリル酸ブチル895mL（6.24mol）を160分かけて滴下した。またこの間にトリアミン1.84mL（8.81mmol）を追加した。反応開始から375分後1,7-オクタジエン288mL（1.95mol）、トリアミン4.1mL（19.5mmol）添加し、引き続き70℃で加熱撹拌を続け、反応開始から615分後加熱を停止した。反応溶液をトルエンで希釈してろ過し、ろ液を減圧加熱することで重合体[4]を得た。得られた重合体[4]の数平均分子量はGPC測定（移動相クロロホルム、ポリスチレン換算）で24100、分子量分布1.27であり、また¹H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりのアルケニル基の個数は2.6個であった。窒素雰囲気下、2Lフラスコに上記で得た重合体、酢酸カリウム11.9g（0.121mol）、DMAc900mLを仕込み、100℃で11時間加熱撹拌した。反応溶液を減圧加熱してDMAcを除去し、トルエンを加えてろ過した。ろ液に吸着剤（200g、協和化学製、キョーワード700PEL）を加えて窒素気流下100℃で3時間加熱撹拌した。吸着剤を濾過により除去した後、ろ液のトルエンを減圧留去することにより重合体[5]

を得た。1 L耐圧反応容器に重合体〔5〕（648 g）、ジメトキシメチルヒドロシラン（25.5 mL、0.207 mol）、オルトギ酸メチル（7.54 mL、0.0689 mol）、および0価白金の1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体を仕込んだ。ただし、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対してモル比で 3×10^{-3} 当量とした。混合物を100℃で2時間加熱攪拌した。混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端重合体（重合体〔6〕）を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により29600、分子量分布は1.9であった。重合体1分子当たり導入された平均のシリル基の数を¹H-NMR分析により求めたところ、1.9個であった。

〔0089〕（実施例1～5）合成例1の架橋性シリル*

表1

	実施例					比較例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
合成例1のビニル系重合体	10	30	50	70	90	-	-	-	-	-
合成例2のビニル系重合体	-	-	-	-	-	10	30	50	70	90
ポリエーテル系重合体	90	70	50	30	10	90	70	50	30	10
相溶性	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
硬化物の均一性	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×

合成例1の重合体にポリエーテル系重合体をブレンドすることにより、均一な混合液が得られた。また混合液から均一な硬化物が得られた。それに対し、合成例2の重合体にポリエーテル系重合体をブレンドしたものは、不均一な混合液となった。また混合液からは不均一な硬化物しか得られなかった。

〔0092〕（実施例6）市販の架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体（S303：鐘淵化学工業）70部、合成例1の架橋性シリル基を有するビニル系重合体30部を攪拌混合した。この重合体混合物100部に、炭酸カルシウム（白艶華CCR：白石カルシウム製）120部、酸化チタン（タイベークR-820：石原産業）20部、可塑剤（DIDP：大八化学工業）55部、タレ防止剤（ディスパロン#6500：楠本化成）2部、紫外線吸収剤（チヌビン327：チバスペシャリティケミカルズ）1部、光安定剤（LS-770：三共有機）1部、脱水剤（A-171（VTMO）：日 40

*基を有するビニル系重合体と市販の架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体（鐘淵化学工業（株）製S203）を表1に示す割合で混合し、目視で相溶性を観察した。またこの混合物100重量部に対して、水1重量部、ジブチルスズジメトキサイド1重量部を攪拌混合し、減圧乾燥器を用いて室温で脱泡し、50℃で3日間硬化させることによりゴム状の硬化物を得た。結果を表1に示した。

〔0090〕（比較例1～5）合成例1で得た重合体の代わりに、合成例2で得た重合体を用いた他は実施例1～5と同様にして相溶性を観察し、また硬化物を作成した。結果を合わせて表1に示した。

〔0091〕

〔表1〕

本ユニカー）2部、接着付与剤（A-1120（DAMO）：日本ユニカー）3部、硬化触媒（U-220：日東化成）2部を攪拌混合し、JIS A 5758のH型引張接着性と同一の試験体を作製し、室内で2日、50℃で3日硬化養生させて硬化物を得た。

〔0093〕（比較例6）実施例6の重合体混合物100部の代わりに、市販の架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体（S303：鐘淵化学工業）100部を用いたほかは実施例6と同様にして硬化物を作成した。実施例6、比較例6で得た硬化物を2（1/3）号形ダンベル型試験片（JISK 7113）を打ち抜き、島津製オートグラフを用いて破断強度（Tb）及び破断伸び（Eb）（測定環境：23℃、引張速度：200 mm/min）を測定した。結果を表2に示す。

〔0094〕

〔表2〕

表2

配合処方			
名称	仕様	実施例6	比較例6
ポリエーテル系重合体	S-303	70	100
ビニル系重合体	合成例1	30	-
炭酸カルシウム	CCR	120	120
酸化チタン	タイパ-GR-820	20	20
可塑剤	DIDP	55	55
タレ防止剤	デイクソン6500	2	2
紫外線吸収剤	チバックス327	1	1
光安定剤	LS-770	1	1
脱水剤	A-171 (VTMO)	2	2
接着付与剤	A-1120 (DAMO)	3	3
硬化触媒	U-220	2	2
合計		306	306
機械物性試験結果			
Tb(Mpa)		1.47	1.77
Bb(%)		440	430

ポリエーテル系重合体に合成例1のビニル系重合体をブレンドしても、機械物性が同等な硬化物が得られた。

【0095】(合成例3)

相溶化剤[1]合成

50mLフラスコに臭化第一銅0.300g(2.09mmol)、アセトニトリル3.00mLを仕込み、窒素気流下70℃で40分間加熱攪拌した。これに2-プロピオン酸メチル0.778mL(6.98mmol)、アクリル酸ブチル10.0mL(69.6mmol)、メトキシジプロピレングリコールアクリレート14.1mL(69.6mmol)を加え、さらに70℃で30分間加熱攪拌した。これにペンタメチルジエチレントリアミン(以後トリアミンと称す)0.07mL(0.35mmol)を加えて反応を開始した。引き続き70℃で加熱攪拌を続け、トリアミンを0.35mL(1.75mmol)を追加した。反応開始から290分後90℃に昇温し、さらに70分加熱攪拌を続けた。反応溶液をトルエンで希釈してろ過し、ろ液を減圧加熱処理することで相溶化剤[1]を得た。得られた相溶化剤[1]の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で3870、分子量分布1.17であった。

【0096】(合成例4)

相溶化剤[2]合成

合成例2でアクリル酸ブチルを6.00mL(41.9mmol)、メトキシジプロピレングリコールアクリレートを19.7mL(97.7mmol)とした他は合

成例2と同様にして相溶化剤[2]を得た。得られた相溶化剤[2]の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で3790、分子量分布1.18であった。

【0097】(合成例5)

相溶化剤[3]合成

合成例2でアクリル酸ブチルを2.00mL(14.0mmol)、メトキシジプロピレングリコールアクリレートを25.3mL(126mmol)とした他は合成例2と同様にして相溶化剤[3]を得た。得られた相溶化剤[3]の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で3620、分子量分布1.17であった。

【0098】(実施例7~9) 合成例2の架橋性シリル基を有するビニル系重合体と市販の架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体(鐘淵化学工業(株)製S203HE)および相溶化剤[1]~[3]を表3に示す割合で混合し、目視で相溶性を観察した。またこの混合物100重量部に対して、水1重量部、ジブチルスズジメトキサイド1重量部を攪拌混合し、減圧乾燥器を用いて室温で脱泡し、50℃で3日間硬化させることによりゴム状の硬化物を得た。結果を表3に示した。

【0099】(比較例7) 相溶化剤を用いなかった他は実施例7~9と同様にして相溶性を観察し、また硬化物を作成した。結果を合わせて表3に示した。

【0100】

【表3】

表3

	実施例7	実施例8	実施例9	比較例3
合成例2のビニル系重合体	30	30	30	30
ポリエーテル系重合体 (S203EB)	70	70	70	70
相溶化剤 [1]	10	—	—	—
相溶化剤 [2]	—	10	—	—
相溶化剤 [3]	—	—	10	—
相溶性	○	○	○	×
硬化物の均一性	○	○	○	×

ポリエーテル系重合体と合成例2のビニル系重合体の混合物に相溶化剤をブレンドすることにより、均一な混合液が得られた。また混合液から均一な硬化物が得られた。それに対し、相溶化剤を添加しなかったものは不均一な混合液となった。また混合液からは不均一な硬化物しか得られなかった。

【0101】(合成例6) 還流塔および攪拌機付きの50Lの反応釜に、アセトニトリル(2640g)中にCuBr(251.82g、1.76mol)を分散させた懸濁液を仕込み、反応釜内を窒素シールした後65℃で30分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル(6.0kg)、2,5-ジブロモアジピン酸ジエチル(526.70g、1.46mol)、アセトニトリル(695g)、ペンタメチルジエチレントリアミン(12.0mL、58.5mmol)(これ以降トリアミンと表す)を加え、反応を開始した。80℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸ブチル(24.0kg)を連続的に滴下した。アクリル酸ブチルの滴下途中にトリアミン(36.0mL、176mmol)を追加した。引き続き80℃で加熱攪拌後、1,7-オクタジエン(6.448kg)、トリアミン(120.0mL、585mmol)を添加し、さらに80℃で4時間加熱攪拌を続けた。その後一時加熱攪拌を中断し、トリアミン(80.0mL、390mmol)を追加して90℃で4時間加熱攪拌を行うことにより、重合体[1]を含有する反応混合物(重合反応混合物[1'])を得た。重合体

[1]はGPC測定(ポリスチレン換算)により数平均分子量は23600、分子量分布は1.21であり、重合体1分子あたりに導入された平均のアルケニル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、2.9個であった。

【0102】(実施例10) 合成例6で得た重合体[1]50部、市販の架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体(鐘淵化学工業(株)製S203)50部に相溶化剤(協和醗酵製DIDP(ジイソデシルフタレート))50部を十分混合した硬化性組成物を作製した。

【0103】(比較例8) 実施例10で用いた相溶化剤を添加しなかった以外は実施例10と同様にして硬化性組成物を作製した。

(評価1) 実施例10、及び比較例8で得た硬化性組成物をガラス瓶に入れて密封し、室温(15~23℃)で一日間静置した後それらの状態を目視にて観察した。実施例10の硬化性組成物は目視で境界面が確認されず相溶していたが、比較例8の硬化性組成物は境界線が目視で確認された。

【0104】(実施例11) 実施例10の硬化性組成物100部に4価Sn触媒(ジブチル錫ジアセチルアセトナート)1部を十分混合し、約80mm×約60mm×約2mmのアルミ製型枠に流し込み、室温で2日、その後50℃で3日間静置してシート状の硬化物を得た。

(比較例9) 比較例8の硬化性組成物100部に4価Sn触媒(ジブチル錫ジアセチルアセトナート)1部を十分混合し、約80mm×約60mm×約2mmのアルミ製型枠に流し込み、室温で2日、その後50℃で3日の静置してシート状の硬化物を得た。

【0105】(評価2) 実施例11、比較例9で得た硬化物を2(1/3)号形ダンベル型試験片(JIS K 7113)を打ち抜き、島津製オートグラフを用いて破断伸び(Eb、測定環境:23℃、引張速度:200mm/min)を測定した。結果を表4に示す。比較例9に対し実施例11は高伸びであった。

【0106】

【表4】

表4

	Eb (%)
実施例11	390
比較例9	330

(実施例12) 実施例10で得た硬化性組成物100部に4価Sn触媒(ジブチル錫ジアセチルアセトナート)1部を十分混合し、約100μmのアルミ板上に塗布し室温で2日、その後50℃で3日の静置して硬化物を得た。

(比較例10) 比較例8で得た硬化性組成物100部に4価Sn触媒(ジブチル錫ジアセチルアセトナート)1部を十分混合し、約100μmのアルミ板上に塗布し室

温で2日、その後50℃で3日の静置して硬化物を得た。

【0107】(評価3)実施例12、比較例10で得た硬化物の耐候性を、サンシャインウェザーメーター(スガ試験機製WEL-SUN-DC型、ブラックパネル温度63℃、照射2時間中降雨18分)を用いてテストした。所定の時間耐候性試験をおこなった後の表面状態を観察した。実施例12はサンシャインウェザーメーターによる照射試験20時間後および48時間後の状態を観察した。結果を表5に示す。

【0108】

【表5】

* 表5

	耐候試験20時間	耐候試験48時間
実施例12	○	△
比較例10	×	—

○変化なし

△形状が少し変化した

×溶けだし、原形がなくなった

【0109】

【発明の効果】本発明の硬化性組成物は、上述の構成よりなるので、貯蔵安定性に優れ、またその硬化物はゲル分が高く、高伸びおよび耐候性などに優れるとともに、均一な外観を持つことができる。

10

*

フロントページの続き

(72)発明者 長谷川 伸洋
大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 鐘淵化学
工業株式会社機能性材料R D研究センター
機能性材料研究所

(72)発明者 中川 佳樹
大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 鐘淵化学
工業株式会社機能性材料R D研究センター
機能性材料研究所

Fターム(参考) 4J002 BC02X BD12X BG02X BG07X

BG10X BQ00X CH023 CH05W

EH036 EH046 FD026 FD150

FD203

4J031 AA20 AA40 AA53 AB01 AC04

AC09 AC13 AD01

4J100 AB02P AC21P AL01P AM02P

BA03H BA29H BA30H BA31H

BA71 BC54H HA61 HA62

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-096195

(43)Date of publication of application : 03.04.2003

(51)Int.Cl.

C08G 81/02

C08F 8/00

C08L 57/00

C08L 71/02

(21)Application number : 2001-290967

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 25.09.2001

(72)Inventor : FUJITA SUNAO
SHIMIZU YASUO
HASEGAWA NOBUHIRO
NAKAGAWA YOSHIKI

(54) CURABLE COMPOSITION AND COMPATIBILIZER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curable composition which gives a cured product having a high gel content, excellent in weather resistance and exhibiting excellent storage stability without detriment to high elongability derived from a polyether polymer.

SOLUTION: The curable composition comprises a polyether polymer bearing at least one crosslinkable functional group and a vinyl polymer compatible with the polyether polymer and bearing at least one crosslinkable functional group at its polymer end. Specifically, the curable composition comprises the following two components: a polyether polymer (I) bearing at least one crosslinkable functional group and a vinyl polymer (II) compatible with the polyether polymer, having a ratio (Mw/Mn) of a weight-average molecular weight (Mw) to number-average molecular weight (Mn), as measured by the gel permeation chromatography, of less than 1.8 and bearing at least one crosslinkable functional group at its polymer end.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JP0 and NCPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim 1]

The following two components: The hardenability constituent characterized by containing the vinyl system polymer (I) which the ratio (Mw/Mn) of the weight average molecular weight (Mw) which dissolved with the polyether system polymer (II) which has at least one cross-linking functional group, and said polyether system polymer, and was measured with gel permeation chromatography, and number average molecular weight (Mn) is less than 1.5, and has a cross-linking functional group at least one polymer end.

[Claim 2] The following two components: The hardenability constituent characterized by containing the vinyl system polymer (I) which dissolves with the polyether system polymer (II) which has at least one cross-linking functional group, and said polyether system polymer, and is manufactured by the living radical polymerization method, and has a cross-linking functional group at least one polymer end.

[Claim 3] The following three components: The polyether system polymer which has at least one cross-linking functional group (I), The vinyl system polymer which does not dissolve with said polyether system polymer, and has at least one cross-linking functional group (II), And the hardenability constituent which is a compatibilizer for dissolving both by adding to the mixture of said polyether system polymer and said vinyl system polymer, and is characterized by containing the compatibilizer (III) which comes to copolymerize two or more vinyl system monomers.

[Claim 4] The following three components: The polyether system polymer which has at least one cross-linking functional group (I), The vinyl system polymer which does not dissolve with said polyether system polymer, and has at least one cross-linking functional group (II), It is a compatibilizer for dissolving both by adding to the mixture of said polyether system polymer and said vinyl system polymer in a list, the organic compound which is not a polymer, the polymer obtained by carrying out the polymerization of the monomers other than a vinyl system, and the polymer obtained by carrying out the polymerization of the single vinyl system monomer — since — the hardenability constituent characterized by containing at least one compatibilizer (IV) chosen from the becoming group.

[Claim 5] A hardenability constituent given in any 1 term of claims 1-4 to which the principal chain of a polyether system polymer (I) is characterized by being essentially polyoxyalkylene.

[Claim 6] The hardenability constituent according to claim 5 with which the principal chain of a polyether system polymer (I) is characterized by being essentially polypropylene oxide.

[Claim 7] A hardenability constituent given in any 1 term of claims 1-6 characterized by the cross-linking functional group of a polyether system polymer (I) being a cross-linking silyl radical.

[Claim 8] A hardenability constituent given in any 1 term of claims 1-7 characterized by the number average molecular weight of the vinyl system polymer (II) measured with gel permeation chromatography being 3000 or more.

[Claim 9] A hardenability constituent given in any 1 term of claims 1-8 characterized by the principal chain of a vinyl system polymer (II) mainly carrying out the polymerization of at least one monomer chosen from the group which consists of an acrylic (meta) monomer, an acrylonitrile system monomer, an aromatic series vinyl system monomer, a fluorine content vinyl

system monomer, and a silicon content vinyl system monomer, and manufacturing it.

[Claim 10] A hardenability constituent given in any 1 term of claims 1-9 characterized by being the thing which comes to contain the acrylic ester unit which has the radical chosen from the group which a vinyl system polymer (II) becomes from the alkyl group of carbon numbers 5-30, the aryl group of carbon numbers 6-30, and the aralkyl radical of carbon numbers 7-30 into an ester part (meta).

[Claim 11] The hardenability constituent according to claim 9 characterized by a vinyl system polymer (II) being an acrylic (meta) polymer.

[Claim 12] A hardenability constituent given in any 1 term of claims 1-11 characterized by the cross-linking functional group of a vinyl system polymer (II) being a cross-linking silyl radical.

[Claim 13] A hardenability constituent given in any 1 term of claims 1-12 characterized by the cross-linking functional group of a vinyl system polymer (II) being an alkyl radical.

[Claim 14] A hardenability constituent given in any 1 term of claims 1-13 characterized by the cross-linking functional group of a vinyl system polymer (II) being a hydroxyl group.

[Claim 15] A hardenability constituent given in any 1 term of claims 1-14 characterized by the cross-linking functional group of a vinyl system polymer (II) being an amino group.

[Claim 16] A hardenability constituent given in any 1 term of claims 1-15 characterized by the cross-linking functional group of a vinyl system polymer (II) being a radical which has the carbon-carbon double bond of polymerization nature.

[Claim 17] A hardenability constituent given in any 1 term of claims 1-16 characterized by the cross-linking functional group of a vinyl system polymer (II) being an epoxy group.

[Claim 18] A hardenability constituent given in any 1 term of claims 1-17 characterized by the manufacturing method of the principal chain of a vinyl system polymer (II) being a living radical polymerization method.

[Claim 19] The hardenability constituent according to claim 18 characterized by a living radical polymerization method being an atomic migration RAJIRARU polymerization method.

[Claim 20] A hardenability constituent given in claims 4-9 characterized by a compatibilizer (IV) being with a molecular weight of 3000 or less polyoxyalkylene, and any 1 term of 11-19.

[Claim 21] The hardenability constituent according to claim 20 characterized by a compatibilizer (IV) being with a molecular weight of 3000 or less polypropylene oxide.

[Claim 22] It is a hardenability constituent to claims 4-9 characterized by the hardened material below 100-micrometer thickness which is stiffened without including a bulking agent and is obtained showing the weatherability of 20 hours or more by sunshine weather meter trial, and any 1 term of 11-21.

[Claim 23] A hardenability constituent given in any 1 term of claims 1-22 characterized by containing an acrylic plasticizer further.

[Claim 24] The following two components which are not compatible in each other: The compatibilizer characterized by being a compatibilizer for dissolving both by adding to the mixture of vinyl system polymer (II) which does not dissolve with the polyether system polymer (I) which has at least one cross-linking functional group, and said polyether system polymer, and has at least one cross-linking functional group, and being what copolymerizes two or more vinyl system monomers, and obtained.

[Claim 25] The compatibilizer according to claim 24 which is what copolymerizes at least one sort of vinyl system monomers of the monomers used in case the polymerization of the vinyl system polymer (II) is carried out, and other vinyl system monomers, and is obtained.

[Claim 26] The compatibilizer according to claim 25 characterized by other vinyl system monomers being vinyl system monomers which have polyether structure.

[Claim 27] The compatibilizer according to claim 26 with which the mole ratio of at least one sort of vinyl system monomers of the monomers used in case the polymerization of the vinyl system polymer (II) is carried out, and the vinyl system monomer which has polyether structure is characterized by being the range of 1:20-20:1.

[Claim 28] A compatibilizer given in any 1 term of claims 24-27 characterized by the number average molecular weight measured with gel permeation chromatography being 500-50000.

[Claim 29] A compatibilizer given in any 1 term of claims 28-28 characterized by polyether

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi?eje?u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl... 2006/10/11

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi?eje?u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl... 2006/10/11

structure being essentially polypropylene oxide.

[Claim 30] A compatibilizer given in any 1 term of claims 24-29 characterized by a vinyl system monomer being an acrylic (meta) monomer.

[Claim 31] A compatibilizer given in any 1 term of claims 24-30 characterized by a manufacturing method being a living radical polymerization method.

[Claim 32] The compatibilizer according to claim 31 characterized by a living radical polymerization method being an atomic migration radical polymerization method.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and ICPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the compatibilizer for dissolving the above-mentioned polymer in the hardenability constituent and list containing the polyether system polymer which has the vinyl system polymer and cross-linking functional group which have a cross-linking functional group.

[0002]

[Description of the Prior Art] What has a functional group at a functional group, especially the end with the polymer of the vinyl system obtained by the radical polymerization by one side of the polymer obtained by ionic polymerization or condensation polymerization is hardly put in practical use yet. What the acrylic (meta) polymer has the property which is not acquired in polyether system polymers, such as high weatherability and transparency, a hydrocarbon system polymer, or a polyester system polymer, and has an alkyl radical and a cross-linking silyl radical in a side chain also in a vinyl system polymer is used for the coating of high weatherability etc. On the other hand, polymerization control of an acrylic polymer is not easy because of the side reaction, and installation of the functional group to an end etc. is dramatically difficult.

[0003] If the vinyl system polymer which has an alkyl radical at the chain end can be obtained by the simple approach, the hardened material which excelled [side chain] in hardened material physical properties as compared with what has a cross-linking radical can be obtained.

Therefore, although the manufacturing method has been examined by the researcher of the former many, it is not easy to manufacture them industrially. For example, the synthesis method of the acrylic polymer which has an alkyl radical at the end (meta) which uses alkyl radical content disulfide as a chain transfer agent is indicated by JP.1-247403A and JP.5-255415A.

[0004] In JP.5-262808A, the vinyl system polymer which has hydroxyl in both ends is compounded using the disulfide which has hydroxyl, and the synthesis method of the acrylic polymer which has an alkyl radical at the end (meta) is further indicated using the reactivity of hydroxyl.

[0005] In JP.5-211922A, the vinyl system polymer which has hydroxyl in both ends is compounded using the polysulfide which has hydroxyl, and the synthesis method of the acrylic polymer which has a silyl radical at the end (meta) is further indicated using the reactivity of hydroxyl.

[0006] By these approaches, it is difficult to introduce a functional group into both ends certainly, and the hardened material which has a satisfactory property cannot be obtained. In order to introduce a functional group into both ends certainly, a chain transfer agent must be used for a large quantity, and it is a production process top problem. Moreover, since the usual radical polymerization is used by these approaches, the molecular weight of the polymer obtained and control of molecular weight distribution (ratio of number average molecular weight and number average molecular weight) are difficult.

[0007] Artificers have invented many to such a Prior art about the vinyl system polymer which has cross-linking functional groups various until now at the end, its manufacturing method, a

http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/10/13

case where the compatibility of two sorts of polymers was not enough, in this case by the molecular weight of a vinyl system polymer or a polyether system polymer, the molecular weight distribution, the blend ratio of these two sorts of polymers, etc. In this case, since a constituent will dissociate if the molball of the blended hardenability constituent is carried out, storage stability may worsen. Moreover, since homogeneity was inferior, the hardened material with which compatibility is acquired from the constituent which is not enough had the case where good machine physical properties were not realized.

[0013]

[Means for Solving the Problem] It is the hardenability constituent which contains the vinyl system polymer which has a cross-linking functional group, and the polyether system polymer which has a cross-linking functional group in this invention, and without spoiling the high extensibility to which the hardened material originates in a polyether system polymer, the amount of gel is high and it makes it a technical problem to excel in weatherability and to offer a hardenability constituent with sufficient storage stability. That is, the ratio (Mw/Mn) of the weight average molecular weight (Mw) which dissolved with the polyether system polymer (I) which has following at least one 2 component:cross-linking functional group, and said polyether system polymer, and was measured with gel permeation chromatography, and number average molecular weight (Mn) is less than 1.8, and this invention is a hardenability constituent containing the vinyl system polymer (II) which has a cross-linking functional group at least one polymer end.

[0014] Moreover, this invention is also a hardenability constituent containing the vinyl system polymer (II) which dissolves with the polyether system polymer (I) which has following at least one 2 component:cross-linking functional group, and said polyether system polymer, and is manufactured by the living radical polymerization method, and has a cross-linking functional group at least one polymer end. Furthermore, the polyether system polymer with which this invention has following at least one 3 component:cross-linking functional group (I). The vinyl system polymer which does not dissolve with said polyether system polymer, and has at least one cross-linking functional group (II). And it is a compatibilizer for dissolving both by adding to the mixture of said polyether system polymer and said vinyl system polymer, and is also a hardenability constituent containing the compatibilizer (III) which comes to copolymerize two or more vinyl system monomers.

[0015] The polyether system polymer with which this invention has following at least one 3 component:cross-linking functional group further again (I). The vinyl system polymer which does not dissolve with said polyether system polymer, and has at least one cross-linking functional group (II). It is a compatibilizer for dissolving both by adding to the mixture of said polyether system polymer and said vinyl system polymer in a list, the organic compound which is not a polymer, the polymer obtained by carrying out the polymerization of the monomers other than a vinyl system, and the polymer obtained by carrying out the polymerization of the single vinyl system monomer — since — it is also a hardenability constituent containing at least one compatibilizer (IV) chosen from the becoming group.

[0016] And the following two components which do not dissolve this invention in each other again: The polyether system polymer which has at least one cross-linking functional group (I), and the vinyl system polymer which does not dissolve with said polyether system polymer, and has at least one cross-linking functional group (II). It is a compatibilizer for dissolving both by adding to ***** and is also the compatibilizer which is what copolymerizes two or more vinyl system monomers, and is obtained. This invention is explained in full detail below.

[0017]

[Embodiment of the Invention] The polyether system polymer which has at least one cross-linking functional group which is (I) component in (polyether system polymer (I)) > this invention may include a urethane bond or urea association in the principal chain, and does not need to include it. Especially the principal chain of a polyether system polymer is not limited, for example, polyethylene oxide, polypropylene oxide, polybutylene oxide, polyphenylene oxide, etc. are mentioned. Among these, it may be desirable that it is polyoxyalkylene intrinsically, it may be more desirable that it is polypropylene oxide intrinsically, and this may also contain ethylene

http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/10/13

hardenability constituent, and an application (see JP.11-080249A, JP.11-080250A, JP.11-005815A, JP.11-118817A, JP.11-118806A, JP.11-080571A, JP.11-080570A, JP.11-130931A, JP.11-100433A, JP.11-118783A, JP.9-272714A, JP.9-272715A, etc.).

[0008] For example, the silicon content radical which can construct a bridge by having the hydroxyl group or hydrolysis nature machine combined with the silicon atom, and forming siloxane association. The hardened material obtained from the vinyl system polymer which has (it is also hereafter called a "cross-linking silyl radical"), or its constituent it excels in thermal resistance or weatherability. Sealing materials, such as a structural elastic sealing compound sealant and a sealing material for multiple glass. Electrical insulation materials, such as electrical and electric equipment and electronic-parts ingredients, such as a solar-battery rewire-face sealing agent, and pre-insulation an electric wire, material for cables, it is used for various applications, such as a binder, adhesives, elastic adhesives, a coating, powder coatings, a coating material, foam, the potting agent for electric electrons, a film, a gasket, a casting ingredient, various molding materials, and wired glass, rust proofing, a sealing agent for water proof of a glass laminate end face (cutting section).

[0009] On the other hand, the polyether system polymer which has at least one cross-linking silyl radical. For example, JP.45-36319B, 46-12154, 46-30741, 49-32873, JP.50-156599A, 51-73561, 54-6098, 55-13787, 55-13788, it is indicated by each official report of 55-82123, 55-123620, 55-125121, 55-131021, 55-131022, 55-135135, 55-137129, JP.3-72527A, and 3-97825 etc. If it is made to harden, since the hardened material of high elongation will be obtained, it is mainly used for the elastic sealing compound for a building etc.

[0010] However, if an antioxidant is not used, the hydrogen atom combined with the 3rd class carbon will tend to oxidize, and these polyethers, especially the polyether which uses polypropylene oxide as a principal chain have the problem that weatherability worsens. In order to solve this problem, this invention persons already proposed the hardenability constituent with which weatherability has been improved in JP.2-42367B and 2-44845 by blending the acrylic polymer which has at least one cross-linking silyl radical in the polyether system polymer which has at least one cross-linking silyl radical. Moreover, the sealing material constituent by the blend with the acrylic polymer which has an alkyl silyl radical in the molecule both ends manufactured using the chain transfer agent, and the polyether polymer which has an alkyl silyl radical in molecule both ends is indicated by JP.4-69887B.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The vinyl system polymer which has at least one cross-linking functional group blended with the polyether system polymer which has at least one cross-linking functional group is usually manufactured using the radical polymerization initiator which has a cross-linking functional group, or a chain transfer agent. For this reason, it was difficult to introduce a cross-linking functional group into both ends by the high ratio, and a part for the gel of a hardened material had the problem which becomes low. On the other hand, although concomitant use of the monomer which has a cross-linking functional group was needed in order to obtain a part for the gel of enough hardened materials, there was a problem that the high elongation property which the polyether system polymer originally has in this case will be spoiled. In this case, since especially the elongation at the time of fracture becomes low, the application of this constituent is limited substantially. Therefore, in the activity as a sealing material, some physical properties, such as modulus lifting, lowering of elongation, aggravation of a residual tack, and lowering for gel, were not acquired for a sacrifice fake colander for improvement in weatherability. Moreover, since the acrylic polymer used here (meta) was compounded by the free radical polymerization, molecular weight distribution are hypoviscosity widely and it also had the problem that mixture with a polyether system polymer will also become hypoviscosity.

[0012] This problem — receiving — JP.11-118783A — setting — hypoviscosity — and it is proposed that the hardenability constituent [high / for gel] excellent in weatherability is obtained, without spoiling the original high elongation of the polyether system polymer which has a cross-linking functional group by using the vinyl system polymer with which the cross-linking functional group was introduced into the polymer end by the high ratio. However, there was a

http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/10/13

oxide, butylene oxide, phenylene oxide, etc. in addition to propylene oxide. It says occupying 90% or more more preferably 70% or more preferably 50% or more here among the repeat units from which a propylene oxide unit constitutes a principal chain, saying "a principal chain is polypropylene oxide intrinsically." Since handling nature will become good if it is hypoviscosity more, 1.5 or less thing has the more desirable molecular weight distribution (Mw/Mn) of a polypropylene oxide system polymer.

[0018] (I) It is not limited especially as a cross-linking functional group in a component, but a cross-linking silyl radical, an alkyl radical, a hydroxyl group, the amino group, the radical that has the carbon-carbon double bond of polymerization nature, and an epoxy group are mentioned as a desirable thing. Especially, a cross-linking silyl radical is desirable. About these definitions, it is the same as that of what is mentioned later. (I) Although the cross-linking functional group in a component may be the thing of the same class as the cross-linking functional group in the (II) component and may be the thing of a different class, its thing of the same kind [the field of hardenability to] is desirable. It may be the case where both are of the same kind, or the thing of the same structure may be used, and the thing of different structure may be used. Moreover, although the number of the cross-linking functional group which a polyether system polymer (I) has averages and is at least one piece, from a viewpoint of the hardenability of a constituent, having more mostly than one piece is desirable, it is averaged more preferably, is averaged still more preferably 1.1-4.0 pieces, and is 1.5-2.5 pieces. Moreover, as for a cross-linking functional group, it is desirable from a viewpoint of the rubber elasticity of a hardened material that it is in the end of a polyether system polymer. It is that a functional group is in the both ends of a polymer more preferably.

[0019] (I) It may not be limited especially as the manufacture approach of the polyether system polymer of a component, but may be conventionally well-known. When the polyether system polymer which ***** at least the cross-linking functional group which is the (I) component in this invention includes a urethane bond or urea association in the principal chain, as long as it is the organic polymer which has at least one or more cross-linking functional groups as a polyether system polymer including either [one or more] a urethane bond or urea association in a molecule, it may be obtained according to which manufacturing method. Especially a cross-linking functional group is a formula (1) especially, although it is not limited but the various above functional groups are mentioned.

- SiYAR13-a - (1)

however, the inside R1 of a formula — the alkyl group of carbon numbers 1-20, and the aryl group of carbon numbers 6-20 — The aryl radical or R3SiO2 of carbon numbers 7-20 (R' is the univalent hydrocarbon group of carbon numbers 1-20) three R' — being the same — differing — **** — when the Tori ORCAND siloxy radical shown is shown and two or more R1 exists, they may be the same and may differ. When Y shows a hydroxyl group or a hydrolysis nature machine and two or more Y exists, they may be the same and may differ. a shows 0, 1, 2, or 3. It is desirable that it is the silicon content radical shown. Furthermore, after considering as the polymer which the poly isocyanate compound (E) superfluous to the end hydroxyl group of the oxy-alkylene polymer (D) which has a hydroxyl group at the end and the hydroxyl group of the approach industrially [a polyether system polymer] is made to react, and has an isocyanate radical at the end of a polyurethane system principal chain (F), it is a formula (2) to this isocyanate radical simultaneously.

W-R2-SiYAR13-a - (2)

(However, it is the same as the above the inside R1, Y, and a of a formula.) An organic radical divalent [the permutation of carbon numbers 1-20 or unsubstituted] in R2 and W are the active hydrogen content radicals chosen from a hydroxyl group, a carbonyl group, a sulfonyl group, and the amino group (the 1st class or the 2nd class). It is a formula (3) to what is manufactured by the approach to which W sets of a silicon compound (G) expressed are made to react, and the oxy-alkylene polymer (D) which has a hydroxyl group at the end.

O=C-N-R2-SiYAR13-a - (3)

(— however, the same as the above the inside R1, R2, Y, and a of a formula.) — what is manufactured by making the hydrolysis nature silicon radical content isocyanate compound (H)

http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/10/13

shown react can be used.

[0020] Although what was manufactured in what kind of manufacture approach as an oxy-alkylene polymer (D) can be used, what has 0.7 hydroxyl groups at the end by total molecule average even if few per molecule end is desirable. Specifically, the oxy-alkylene polymer which alkylene oxide is made to react to initiators, such as a polyhydroxy compound which has at least two hydroxyl groups, and is manufactured as mentioned under existence of the oxy-alkylene polymer manufactured using the conventional alkali-metal catalyst, a compound metalocyanide complex (C), and calcium. Since it is possible for Mw/Mn to be narrow, and to be hypoviscosity more, and to obtain the oxy-alkylene polymer (D) of high acid resistance and high weatherability in the amount of macromolecules by whenever [low partial saturation] more compared with the oxy-alkylene polymer which using a compound metalocyanide complex (C) manufactured also in it using the conventional alkali-metal catalyst, it is desirable.

[0021] The complex which uses zinc hexa cyano cobaltate as a principal component as a compound metalocyanide complex (C) is desirable, and the other and/or an alcoholic complex are desirable. The presentation can use what is intrinsically indicated by JP.48-27250.B. As the other, glymes, such as a tetrahydrofuran, glyme, and a jig line, are desirable, and it is desirable from the oxy-alkylene polymer (D) a tetrahydrofuran and glyme have more narrow Mw/Mn, and are [polymer] whenever [low partial saturation] especially being obtained. t-butanol indicated by JP.4-145123.A as alcohol is desirable from the oxy-alkylene polymer (D) of whenever [low partial saturation] being obtained.

[0022] In order to raise the rate of installation of the silyl radical by the reaction with a hydrolysis nature silicon radical content isocyanate compound (H) in order to carry out macromolecule quantification by the reaction with the poly isocyanate compound (E) and, even if there are few hydroxyl groups of an oxy-alkylene polymer (D) per molecule at a total molecule average, 1.8 or more are desirable and especially 1.8-4 are desirable. In order not to cause gelation to reaction time with the poly isocyanate compound (E) in it, 1.8-3 are desirable. Moreover, two or more oxy-alkylene polymers (D) can be manufactured by replacing with and using all the all [a part or] of two organic functions for the initiator of three or more organic functions, and its number of hydroxyl groups is possible also for obtaining the oxy-alkylene polymer (D) which has 1.8-3 hydroxyl groups per molecule by total molecule average by mixing the oxy-alkylene polymer of two or more organic functions and the oxy-alkylene polymer of two or less organic functions which were obtained.

[0023] Specifically, a polyoxyethylene compound, a polyoxypropylene compound, a polyoxy butylene compound, a polyoxy hexylene compound, polyoxy tetramethylen compounds, and/or these copolymers are mentioned.

[0024] Especially a desirable oxy-alkylene polymer (D) is the mixture at the copolymer of polyoxypropylene diol, polyoxypropylene triol, polyoxypropylene tetra-ol and these polymers, and ethyleneoxide, and a pan.

[0025] In order to make easy a reaction with the poly isocyanate compound (E) and a hydrolysis nature silicon radical content isocyanate compound (H), the oxy-alkylene polymer which copolymerized ethyleneoxide so that the hydroxyl group of an end might become the 1st class is desirable.

[0026] Although it is possible to use 1000 or more things as number average molecular weight of an oxy-alkylene polymer (D), since the number of the urethane bonds introduced into a polyurethane system principal chain (F) increases and viscosity becomes comparatively high, 4000 or more things are desirable at less than 4000.

[0027] Any poly isocyanate compound can be used as a poly isocyanate compound (E) used in order to obtain a polyurethane system principal chain (F) in this invention.

[0028] The number of the isocyanate radicals contained in the poly isocyanate compound (E) is averaged per molecule, 2-5 are desirable, and 2-3 are more desirable from the ease of acquisition. Furthermore, since gelation is not caused in the case of a reaction with an oxy-alkylene polymer (D), 2 is the most desirable.

[0029] As a concrete example, tolylene diisocyanate (TDI), methylene di-isocyanate (MDI), xylylene diisocyanate (XDI), isophorone diisocyanate (IPDI), hexamethylene di-isocyanate (HMDI),

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/10/13

acrylate, acrylic-acid (meta) nonyl, (Meta) Acrylic-acid DESHURU, acrylic-acid (meta) dodecyl, acrylic-acid (meta) Mollis Chilli, (Meta) Acrylic-acid palmityl, acrylic-acid (meta) stearyl, acrylic-acid (meta) ray KOSHURU, (Meta) Acrylic-acid phenyl, acrylic-acid (meta) tolyl, acrylic-acid (meta) benzyl, (Meta) Acrylic-acid 2-methoxy ethyl, acrylic-acid (meta)-3-methoxy butyl, (Meta) Acrylic-acid 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl acrylate (meta), (Meta) Metaglycidyl acrylate, acrylic-acid (meta) 2-aminoethyl, (Meta) gamma-methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane, the ethyleneoxide addition product of an acrylic acid (meta), Acrylic-acid trifluoromethyl methyl, an acrylic-acid (meta) 2-trifluoro methyl ethyl, (Meta) Acrylic-acid 2-perfluoro ethyl ethyl, acrylic-acid (meta) 2-perfluoro ethyl-2-perfluoro butyl ethyl, (Meta) Acrylic-acid 2-perfluoro ethyl, acrylic-acid (meta) perfluoro methyl, (Meta) Acrylic-acid JIPA fluoro methyl methyl, acrylic-acid (meta) 2-perfluoro methyl-2-perfluoro ethyl methyl, (Meta) Acrylic-acid 2-perfluoro hexyl ethyl, acrylic-acid (meta) 2-perfluoro DESHURU ethyl, (Meta) Acrylic (meta) monomers, such as acrylic-acid 2-perfluoro hexadecyl ethyl, Styrene, (Meta) Aromatic series vinyl system monomers, such as vinyltoluene, alpha methyl styrene, KURURU styrene, a styrene sulfonic acid, and its salt; Perfluoro ethylene, Fluorine content vinyl system monomers, such as a perfluoro propylene and vinylidene fluoride; Vinyltrimethoxysilane, Silicon content vinyl system monomers, such as vinyltriethoxysilane; A maleic anhydride, Monoalkyl ester and dialkyl ester of a maleic acid and a maleic acid; A fumaric acid, Monoalkyl ester and dialkyl ester of a fumaric acid; Maleimide, Methyl maleimide, ethylmaleimide, propyl maleimide, butylmaleimide, Hexyl maleimide, octyl maleimide, dodecyl maleimide, stearyl maleimide, Maleimide system monomers, such as phenyl maleimide and cyclohexyl maleimide; Acrylonitrile, Acrylonitrile system monomers, such as a methacrylonitrile; Acrylamide, Amide group content vinyl system monomers, such as methacrylamide; Vinyl acetate, Conjugated dienes, such as alkenes; butadienes, such as vinyl ester; ethylene, such as propionic-acid vinyl, vinyl pivalate, benzoic-acid vinyl, and cinnamic acid vinyl, and a propylene, and an isoprene; a vinyl chloride, a vinylidene chloride, an alkyl chloride, alkyl alcohol, etc. are mentioned. These may be used independently, and even if it carries out copolymerization of the plurality, they are not cared about. It is desirable that it is what is manufactured by mainly carrying out the polymerization of at least one monomer chosen from the group which the principal chain of a vinyl system polymer (II) becomes from an acrylic (meta) monomer, an acrylonitrile system monomer, an aromatic series vinyl system monomer, a fluorine content vinyl system monomer, and a silicon content vinyl system monomer, here — — — mainly — — — it means more than 50 mol % and that it is the above-mentioned monomer 70% or more of preferably among the monomeric units which constitute a vinyl system polymer.

[0034] Especially, the aromatic series vinyl system monomer from physical properties etc. and (meta) the acrylic monomer of a product are desirable. More preferably, it is an acrylic ester monomer and a methacrylic ester monomer, is an acrylic ester monomer especially preferably, and is butyl acrylate still more preferably. In this invention, it is desirable other monomers, copolymerization, and that may carry out block copolymerization further and these desirable monomers are contained 40% by the weight ratio in these desirable monomers in that case. In such semantics, as for a vinyl system polymer (II), it is desirable that it is an acrylic (meta) polymer, its acrylic polymer is more desirable, and its acrylic ester system polymer is still more desirable. In addition, an acrylic acid (meta) expresses an acrylic acid and/or, a methacrylic acid with the above-mentioned transcription. The thing which comes to contain the acrylic ester unit (a) which has the radical chosen from the group which consists of the alkyl group of carbon numbers 5-30, an aryl group of carbon numbers 6-30, and an aralkyl radical of carbon numbers 7-30 especially as a vinyl system polymer (II) into an ester part (meta) is desirable from a physical-properties side. Compatibility with a polyether system polymer (I) it is hard to be secured that a carbon number is five or less, and handling becomes difficult that it is 30 or more. A more desirable ester part is the alkyl group, aryl group, or aralkyl radical of carbon numbers 8-30. Furthermore, a desirable ester part is the alkyl group, aryl group, or aralkyl radical of carbon numbers 10-25.

[0035] Especially a desirable (meta) acrylic ester system polymer comes to copolymerize two or more sorts of acrylic ester (meta) system monomers from which the carbon number of an ester part differs. The acrylic ester unit which has the radical specifically chosen from the group which

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/10/13

tetramethylene di-isocyanate (TMDI), etc. are mentioned. Furthermore, these urethodone derivatives, isocyanurate derivative, a SHIANU rate derivative, and a carbodiimide derivative can also be used.

[0030] As an example of a silicon compound (G) expressed with a formula (2) in which it is used in order to introduce the silicon content radical shown by the formula (1) into the molecule of a polyether system polymer gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-(beta-aminoethoxy)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-(beta-aminoethoxy)-gamma-aminopropyl triethoxysilane, N-(beta-aminoethoxy)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, Amino-group permutation alkoxysilane, such as 1 and 3-damino isopropyl trimethoxy silane, gamma-hydroxypropyl trimethoxysilane, gamma-mercaptopropyltrimethoxysilane, etc. are mentioned.

[0031] Moreover, as an example of a silicon radical content isocyanate compound (H) expressed with the formula (3) used in order to introduce the silicon content radical shown by the formula (1) into the molecule of a polyether system polymer, gamma-trimethoxysilylpropyl isocyanate, gamma-triethoxysilyl propyl isocyanate, gamma-methyl dimethoxy silyl propyl isocyanate, gamma-methyl diethoxy SHIRUPURUPURU isocyanate, etc. are mentioned.

[0032] Although a catalyst can be used for the reaction of the hydroxyl group of an oxy-alkylene polymer (D), an isocyanate radical, and the W sets and isocyanate radical of a silicon compound, when the storage stability of the polyether system polymer obtained worsens, it is desirable to carry out under the nonexistence of a catalyst. What is necessary is just to use a well-known catalyst, if the catalyst of the reaction of a hydroxyl group and an isocyanate radical is carried out in using a catalyst.

[0033] As a polyether system polymer which includes a urethane bond or urea association in the principal chain among the polyether system polymers which ***** at least the cross-linking functional group in this invention which is the (I) component, with a number average molecular weight of 7500 or more thing is desirable. It is more desirable to use especially the organic polymer of number average molecular weight 7500-25000. Although the flexibility and elongation of a hardened material are satisfactory if elongation will become low and number average molecular weight exceeds 25000 firmly [a hardened material] when the number average molecular weight of a polyether system polymer is lower than 7500, the adhesive property of the polymer itself [this] becomes remarkably low, and practicability becomes low. As for especially number average molecular weight, 8000-20000 are desirable from the point of viscosity. (I) The range of 100 / 1 - 1/100 is desirable at a weight ratio, as for the mixing ratio of the vinyl system polymer of a component, and the polyether system polymer of the (I) component, it is more desirable that it is in the range of 100 / 5 - 5/100, and it is still more desirable that it is in the range of 100 / 10 - 10/100. If there are few blend ratios of a vinyl system polymer (II), the outstanding weatherability which is one of the effectiveness of this invention may be hard to be discovered.

About << vinyl system polymer (II) >> [principal chain] artificers The vinyl system polymer which has cross-linking functional groups various unit now at the polymer end. The manufacturing method, a hardenability constituent, And it is related with an application. Much invention The line came. JP.11-080249A, JP.11-080250A, JP.11-080515A, JP.11-116817A, JP.11-116806A, JP.11-080571A, JP.11-080570A, JP.11-130931A, and JP.11-100433A — Refer to JP.11-116763A, JP.9-272714A, JP.9-272715A, etc. Although especially definition is not carried out as a vinyl system polymer (II) of this invention, all the polymers indicated by invention illustrated above can be used suitably. In addition, in this application, after mixing enough two sorts "to dissolve" or the polymer beyond it and putting for one week at a room temperature, the condition that an interface is not checked visually is said. It is not limited especially as a vinyl system monomer which constitutes the principal chain of the vinyl system polymer (II) in this invention, but various kinds of things can be used. If it illustrates, an acrylic acid (meta), a methyl acrylate (meta), An ethyl acrylate, acrylic-acid (meta)-n-propyl, acrylic-acid (meta) isopropyl, (Meta) Acrylic-acid-n-butyl, isobutyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic-acid-tert-butyl, acrylic-acid (meta)-n-pentyl, (Meta) Acrylic-acid-n-hexyl, acrylic-acid (meta) cyclohexyl, (Meta) Acrylic-acid-n-heptyl, acrylic-acid (meta)-n-octyl, (Meta) 2-ethylhexyl

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/10/13

consists of the alkyl group of the above-mentioned carbon numbers 5-30, an aryl group of carbon numbers 6-30, and an aralkyl radical of carbon numbers 7-30 into an ester part (meta) (a). The copolymer which consists of an acrylic ester unit (b) which has the alkyl group of carbon numbers 1-8 into an ester part (meta) is mentioned (however, the carbon number of the ester part of a unit (a) is larger than the carbon number of the ester part of a unit (b)). Especially the mole ratio of both units is not limited, but can be variously adjusted according to the physical properties which a hardening constituent or a hardened material is expected. However, usually it is 1:100-100:1, is 1:50-10:1 preferably, and is 1:20-1:1 more preferably.

[0036] Although especially the molecular weight distribution of the vinyl system polymer (II) in this invention, i.e., the ratio of the weight average molecular weight (Mw) and number average molecular weight (Mn) which were measured with gel permeation chromatography, (Mw/Mn) are not limited, it is less than 1.8 preferably, is 1.7 or less more preferably, is 1.6 or less still more preferably, is 1.5 or less still more preferably, is 1.4 or less especially preferably, and is 1.3 or less most preferably. In the GPC measurement by this invention, using chloroform as a mobile phase, a polystyrene gel column can perform measurement and number average molecular weight etc. can usually be calculated by polystyrene conversion. Although especially a limit does not have the number average molecular weight of the vinyl system polymer (II) in this invention, when it measures with gel permeation chromatography, 3000 or more are desirable, 5000 or more are more desirable, and 10000 or more are still more desirable. If molecular weight is small, the high elongation of a hardened material may be hard to be discovered. Moreover, when the same, 1 million or less are desirable, 100000 or less are more desirable, and 50000 or less are still more desirable.

Although definition is not carried out, the synthesis method of the vinyl system polymer (II) in [synthesis method of principal chain] this invention has a desirable control radical polymerization, is more desirable, and is desirable. [of a living radical polymerization] These are explained below.

A control radical polymerization radical polymerization method can be classified into "the general radical polymerization method" to which copolymerization of the monomer which has a specific functional group, and the vinyl system monomer is only carried out, and the "control radical polymerization method" which can introduce a specific functional group into the location controlled [end], using an azo system compound, a peroxide, etc. as a polymerization initiator.

Although "a general radical polymerization method" is a simple approach, since the monomer which has a specific functional group by this approach is not introduced into a probable polymer, when it is going to obtain a polymer with the high rate of organic-functions-izing, it is necessary to use this monomer for a large quantity considerably, and there is a trouble that the rate of a polymer that this specific functional group is not introduced into reverse by little activity becomes large. Moreover, since it is a free radical polymerization, the trouble that only a large polymer with high viscosity is obtained also has molecular weight distribution. A "control radical polymerization method" can be classified into the "chain transfer agent method" the vinyl system polymer which has a functional group at the end is obtained, and the "living radical polymerization method" the polymer of the molecular weight as a design is mostly obtained by growing without a polymerization growth and causing termination reaction etc., by performing a polymerization using the chain transfer agent which has a further specific functional group. Although a "chain transfer agent method" can obtain a polymer with the high rate of organic-functions-izing, the chain transfer agent which has the specific functional group of a large quantity considerably to an initiator is required for it, and it has a problem on the financial side also including processing. Moreover, like the above-mentioned "general radical polymerization method", since it is a free radical polymerization, the trouble that it is large and only a polymer with high viscosity is obtained also has molecular weight distribution.

[0037] While termination reaction cannot occur easily and the narrow (Mw/Mn) is 1.1 to about 1.5) polymer of molecular weight distribution is obtained though it is the radical polymerization made difficult [control] since the termination reaction "a living radical polymerization method" has a high rate of polymerization, and according to coupling of radicals etc. tends to occur unlike these polymerization methods, molecular weight is freely controllable with the preparation ratio

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/10/13

If such a compound is illustrated concretely, 3(CH3O)SiCH2CH2C(H)(X)C6H5, 2(CH3O)(CH3)SiCH2CH2C(H)(X)C6H5, 3(CH3O)SiCH22C(H)(X)-CO2R, 2(CH3)SiCH22C(H)(X)-CO2R, (CH3O)3SiCH2C(H)(X)-CO2R, 2(CH3O)(CH3)SiCH2C(H)(X)-CO2R, (CH3O)3SiCH2C(H)(X)-CO2R, 2(CH3O)(CH3)SiCH22C(H)(X)-CO2R, (CH3O)3SiCH24C(H)(X)-CO2R, (CH3O)3SiCH22C(H)(X)-CO2R, 2(CH3O)(CH3)SiCH22C(H)(X)-CO2R, (CH3O)3SiCH2C(H)(X)-CO2R, 3Si(CH3O)3C(CH2)(H)(X)-C6H5,

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.